This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

Linee guide per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

+ *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.

+ *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.

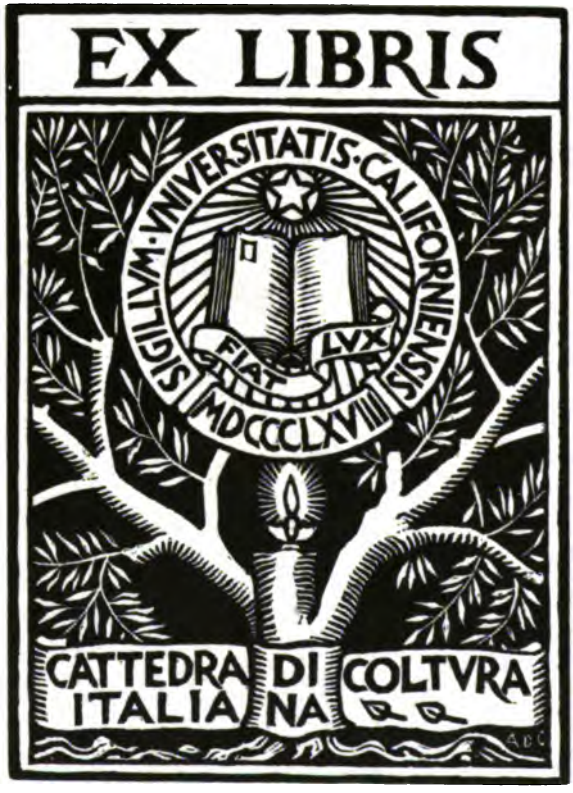
+ *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.

+ *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertati di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da `http://books.google.com`

UC-NRLF
$B 325 436


EX LIBRIS
SIGILLVM·VNIVERSITATIS·CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
CATTEDRA DI
ITALIA NA COLTVRA

TRATTATO

DI

CRISTALLOGRAFIA

UNIV. OF
CALIFORNIA

CARLO VIOLA
Prof. ord. di mineralogia nella R. Università di Parma

TRATTATO
DI
CRISTALLOGRAFIA

Con 591 incisioni nel testo dagli originali dell'Autore

ULRICO HOEPLI
EDITORE-LIBRAIO DELLA REAL CASA
MILANO
—
1920

PRINTED IN ITALY

UNIV. OF
CALIFORNIA

PROPRIETÀ LETTERARIA

Comm. M. J. Fontana
Library

Milano — Tipografia Umberto Allegretti — Via Orti, 2.

PREFAZIONE

Il corso di cristallografia che presento ai lettori, è scritto per gli studenti di scienze naturali, di fisica, chimica, farmacia, ingegneria e per tutti coloro che desiderano un avviamento allo studio della cristallografia, una introduzione alla mineralogia, un indirizzo all'insegnamento medio.

Il libro stesso è sorto dalle mie lezioni, dalle dispense raccolte dagli studenti in parte corrette dal Dott. M. Ferrari, e poi rivedute dal Prof. L. Cuccia. Le dispense stesse dovettero essere rimaneggiate, coordinate sotto migliore forma e completate in vista di una pubblicazione; al qual fine ebbi presente vari trattati italiani e stranieri, che hanno risposto e rispondono ancora molto bene all'insegnamento. Fra i primi rilevo il Sella, lo Strüver, il Panebianco, il La Valle, il D'Achiardi, l'Artini.

Un corso elementare di cristallografia, come è il presente libro, non può abbracciare tutti i molteplici problemi di geometria, fisica, chimica relativi ai cristalli; ma può dare i principî per uno studio completo e spianare la via a trattati speciali, fra i quali ricordo il Pockels, il Voigt-Sella, il Liebisch, il Wallerant, il Friedel, il Fletcher, il Miers, il Lewis, il Fedorow, il Goldschmidt ecc., all'apice dei quali sta nondimeno il gran libro della natura, aperto sempre ai ricercatori volonterosi.

Questo corso di cristallografia è diviso in capitoli, ciascuno dei quali porta a compimento un determinato tema relativo a proprietà dello stato cristallizzato, a metodi di indagini che ne fissano i risultati numerici, dando così corpo al concetto che la scienza cristallografica è unica, unico essendo il fine a cui essa mira, sia l'argomento perseguito con i teoremi della geometria, sia la soluzione più facilmente raggiungibile con le esperienze fisiche, chimiche o chimico-fisiche.

548982

Nella sistematica dei cristalli ho designato le singole classi con i nomi proprî delle forme generali anzichè con i minerali o prodotti chimici tipici che ivi cristallizzano, perchè se le prime sono equivalenze delle simmetrie determinate da condizioni fisiche e chimiche, i secondi appariscono cristallizzare in classi che l'esperienza non ha sempre determinato esaurientemente.

Quest'opera dunque non è sorta di un blocco, nè è tutta mia; perciò mi incombe l'obbligo e sento il piacere di ringraziare tutti coloro che concorsero ad attuarla: gli studenti, il Dott. M. Ferrari, il Prof. L. Cuccia, ed in particolare il Prof. M. Minio del regio Liceo di Parma, che con pazienza ed abnegazione si assunse l'ingrato compito di correggere con me le bozze di stampa, largheggiando sempre nelle osservazioni con l'intento di dare al libro forma accessibile ai più.

Sarò lieto se questo lavoro troverà accoglienza; gratissimo se mi verranno indicate le inesattezze sfuggiteci nella compilazione e nella correzione.

L'egregio editore signor U. Hoepli è il collaboratore per eccellenza di questa pubblicazione. A lui e ai suoi che hanno curata l'edizione vadano i miei sinceri ringraziamenti.

Pognana, agosto 1919.

C. VIOLA.

INDICE

CAPITOLO I.

NOZIONI PRELIMINARI DI FISICA.

		Pag.
1.	Stati fisici	1
2.	Stato gasoso	2
3.	Stato liquido	3
4.	Stato solido	4
5.	Stato omogeneo, isotropo, amorfo, anisotropo, cristallino	5
6.	Cristalli pastosi e liquidi	6
7.	Miscele, miscugli, fasi	7
8	Equilibrio di contatto in un sistema eterogeneo. Legge delle fasi di Gibb	8

CAPITOLO II.

PRINCIPI GENERALI DI CRISTALLOGRAFIA.

9.	Figure di cristalli	11
10.	Equilibrio di un cristallo in una fase amorfa. Legge di Curie	12
11.	Costanza degli angoli	15
12.	Indici milleriani	17
13.	Legge di Hauy	20
14.	Facce vicinali. Poliedria delle facce. Associazione	23
15.	Forme cristalline	24
16.	Esperienze sulla struttura dei cristalli	25
17.	Relazioni fra spigoli, facce e zone	28
	Letteratura ai capitoli I e II	31

CAPITOLO III.

GONIOMETRI E PROIEZIONI.

Pag.

18. Angoli e goniometri di contatto 32
19. Goniometri a riflessione 34
20. Projezione stereografica. Teoremi 38
21. Problemi di projezione stereografica 43
22. Projezione stereografica dei cristalli 46

CAPITOLO IV.

CALCOLI INTORNO AI CRISTALLI.

23. Calcolo delle costanti fondamentali 49
24. Calcolo degli indici dagli angoli e viceversa 55
Letteratura ai capitoli III e IV 64

CAPITOLO V.

SISTEMATICA E SIMMETRIA.

25. I possibili sistemi cristallini 65

I — **Sistema triclino** 68
1ª Classe pinacoidale 69
2ª Classe pediale 70

II — **Sistema monoclino** 71
3ª Classe prismatica 73
4ª Classe domatica 76
5ª Classe sfenoidale 78

III — **Sistema trimetrico** 79
6ª Classe bipiramidale rombica 80
7ª Classe bisfenoidale rombica 86
8ª Classe piramidale rombica 88
Osservazioni ai sistemi triclino, monoclino e trimetrico . . 89

IV — **Sistema trigonale** 90
9ª Classe scalenoedrico-trigonale 93
10ª Classe romboedrica 99
11ª Classe trapezoedrico-trigonale 101

Pag.

12ª Classe piramidale-ditrigonale 104
13ª Classe piramidale-trigonale 107
Osservazioni al sistema trigonale 109

V — Sistema dimetrico 109

I gruppo ad asse di simmetria 4-rio

14ª Classe bipiramidale-ditetragonale 113
15ª Classe trapezoedrico-tetragonale 116
16ª Classe bipiramidale-tetragonale 118
17ª Classe piramidale-ditetragonale 119
18ª Classe piramidale-tetragonale 121

II gruppo ad asse d'inversione 4-rio

19ª Classe scalenoedrico-tetragonale 122
20ª Classe bisfenoidale-tetragonale 124

VI — Sistema esagonale 126

I gruppo ad asse di simmetria 6-rio

21ª Classe bipiramidale-diesagonale 130
22ª Classe trapezoedrico-esagonale 133
23ª Classe bipiramidale-esagonale 135
24ª Classe piramidale-diesagonale 137
25ª Classe piramidale-esagonale 139

II gruppo ad asse di simmetria 3-rio

26ª Classe bipiramidale-ditrigonale 140
27ª Classe bipiramidale-trigonale 142

VII — Sistema monometrico 143
28ª Classe esacisottaedrica 146
29ª Classe giroedrica 150
30ª Classe diacisdodecaedrica o pentagonale 152
31ª Classe esacistetraedrica 155
32ª Classe tetraedrica 159
Osservazioni ai sistemi dimetrico, esagonale e monometrico 162
Letteratura al capitolo V 163

CAPITOLO VI.

ASSOCIAZIONI.

26. Generalità. Associazione parallela 164
27. Associazione complementare 165
28. Emitropie - geminazioni semplici 168

Pag.
29. Emitropie - geminazioni composte 178
30. Mimesia 182
31. Associazioni eterogenee 185
Letteratura al capitolo VI 189

CAPITOLO VII.

PROPRIETÀ MECCANICHE.

32. Elasticità 190
33. Limite d'elasticità, plasticità, scorrimento 195
34. Emitropie artificiali. Figure di percussione e pressione . . 198
35. Sfaldabilità. Frattura 201
36. Durezza. 203
37. Corrosione. Stato fisico delle facce 206
Letteratura al capitolo VII 209

CAPITOLO VIII.

PROPRIETÀ OTTICHE.

a) *Nozioni generali*

38. Propagazione dell'energia raggiante nell'etere e nei mezzi densi 210
39. Superfice d'onda 210
40. Principio di Huygens. Legge di Descartes. 212
41. Luce omogenea, composta, naturale, polarizzata 214

b) *Cristalli uniassici*

42. Fenomeni fondamentali nella calcite. 217
43. Superfice d'onda 219
44. Carattere ottico 220
45. Costruzione della superfice d'onda 222
46. Polarizzatori. Prisma di Nicol 223
47. Apparecchi per l'osservazione 226
48. Dispersione 228

c) *Cristalli biassici*

49. Sguardo storico 229
50. Superfice d'onda 229
51. Costruzione della superfice d'onda 231
52. Costruzione dei piani di polarizzazione, delle normali, dei raggi 233

Pag.

53. Raggi e normali corrispondenti. Costruzione di Silvester . 235
54. Teorema di reciprocità. Regola di Potier 237
55. Rifrazione conica 238
56. L'elissoide indicatore in rapporto con la simmetria dei cristalli 240
57. Dispersione 241
58. Riflessione sulla superfice dei cristalli. Teoremi di Mac Cullagh 244

d) *Determinazione di costanti ottiche in luce trasmessa parallela*

59. Indici di rifrazione 246
60. Interferenza luminosa 255
61. Comparatore o compensatore 260
62. Lamine a facce parallele 262
63. Determinazione dei caratteri ottici di una lamina 263

e) *Determinazione di costanti ottiche in luce trasmessa convergente*

64. Cristalli uniassici 264
65. Carattere ottico dei cristalli uniassici 267
66. Cristalli biassici 267
67. Carattere ottico dei cristalli biassici 269
68. Angolo degli assi ottici 270
69. Determinazione della dispersione 272

f) *Cristalli attivi trasparenti*

70. Osservazioni nel quarzo. Potere rotatorio 275
71. Determinazione del potere rotatorio 277
72. Dispersione rotatoria 281
73. Fenomeni in luce trasmessa convergente nel quarzo . . . 283
74. Esempi di sostanze cristallizzate monometriche e uniassiche 285
75. Potere rotatorio di cristalli biassici 286
76. Appendice. Potere rotatorio di sostanze amorfe 287

g) *Assorbimento ed emissione*

77. Trasformazione dell'energia raggiante. Colore per trasparenza 288
78. Relazione fra assorbimento ed emissione 290
79. Colore per riflessione; lucentezza 290
80. Traccia 292
81. Asterismo, figure luminose 292
82. Policroismo 294
83. Luminiscenza 297
84. Assorbimento di energia raggiante 299
85. Determinazione di costanti ottiche in luce riflessa 300

Letteratura al capitolo VIII 302

CAPITOLO IX.

PROPRIETÀ MAGNETO-ELETTRO-TERMICHE.

		Pag.
86.	Induzione magnetica	303
87.	Polarizzazione elettrica	306
88.	Ferromagnetismo	309
89.	Conduttività elettrica	309
90.	Conduttività termica	311
91.	Dilatazione termica. Deformazione omogenea	313
92.	Relazione fra dilatazione termica e angoli	317
93.	Apparecchi per misurare le dilatazioni termiche	319
94.	Piroelettricità. Piezoelettricità	320
	Letteratura al capitolo IX	327

CAPITOLO X.

TRASFORMAZIONI.

95.	Discontinuità	328
96.	Definizioni. Polimorfia	329
97.	Proprietà chimiche delle modificazioni polimorfe	330
98.	Sunto storico del polimorfismo	331
99.	Modificazioni in generale, stabili e instabili	334
100.	Modificazioni riversibili	336
101.	Modificazioni irriversibili	340
102.	Cristallizzazione da soluzioni	341
103.	Esempi di sostanze polimorfe	346
	Letteratura al capitolo X	351

CAPITOLO XI.

RELAZIONI CHIMICO-FISICHE DEI CRISTALLI.

104.	Serie eutropiche	352
105.	Serie morfotropiche	354
106.	Isomorfismo. Sunto storico	356
107.	Assi topici	360
108.	Isomorfismo. Definizione. Cristalli misti	362

Pag.

109. Mezzi sperimentali per stabilire l'isomorfismo fra due o più sostanze 364
110. Formazione di cristalli misti 364
111. Struttura dei cristalli isomorfi. 370
112. Proprietà ottiche dei cristalli isomorfi 373
113. Densità dei cristalli misti 376
114. Serie isopolimorfe. 380
115. Acqua dei cristalli 381
Letteratura al capitolo XI 389

UNIV. OF CALIFORNIA

CAPITOLO I

Nozioni preliminari di Fisica.

1. STATI FISICI. — Uno stato della materia è determinato dalle proprietà fisiche, relazioni fra azioni esterne e loro effetti. Variando le azioni, varia lo stato fisico, che a sua volta può essere la causa di un secondo stato vincolato al primo e così via.

Gli stati fisici possono distinguersi in quelli che risultano in modo *continuo* gli uni dagli altri, e in quelli che si formano in modo *discontinuo*, continue essendo le variazioni delle quantità esterne (**95**).

Se tutti gli stati in cui può trovarsi successivamente la materia, destano l'interesse del fisico e del naturalista, ma non in modo eguale, sono all'opposto di gran lunga più interessanti per il cristallografo quelli che si formano a salti o in modo discontinuo.

Così ad esempio riscaldandosi la cera indurita, a poco a poco si fa molle, pastosa, indi scorrevole e liquida; durante siffatti mutamenti continui e graduali la cera non subisce notevole variazione. Ma se il ghiaccio passa in acqua o viceversa, vi si produce un cambiamento brusco; il calore che si dà o si toglie non abbassa nè alza la temperatura, finchè tutto il ghiaccio non si sia trasformato in acqua o viceversa, appunto perchè il calore serve pel cambiamento brusco di stato; vi è alterazione profonda da ghiaccio ad acqua e viceversa: le proprietà fisiche dell'uno sono assolutamente diverse da quelle dell'altra. Lo stesso fenomeno si nota quando il nitrato ammonico da solido si fa pastoso e poi liquido, o il ioduro di argento da solido passa allo stato plastico.

Ci occuperemo sovratutto degli stati della materia, che si ottengono in modo discontinuo per effetto di azioni esterne; e precisamente dello stato gasoso, liquido, solido, e specialmente amorfo, isotropo, anisotropo, cristallino.

2. STATO GASOSO. — La materia nello stato gasoso ha la proprietà di riempire qualsiasi spazio e con la stessa densità in tutta la sua estensione; lo spazio ove un gas è racchiuso può variare facilmente di forma senza sensibile consumo di lavoro; la temperatura e la pressione ne determinano la densità.

Data la proprietà di un gas di espandersi, questo esercita sulle pareti di un vaso, in cui è chiuso, una pressione che deve essere vinta, se il volume del vaso diminuisce, sicchè ogni diminuzione di volume corrisponde a una spesa di lavoro, e ogni aumento a un guadagno. Con la proprietà espansiva dei gas è congiunta la loro proprietà diffusiva e la minima densità. Nelle condizioni ordinarie di pressione e temperatura 1 cm³ di aria pesa 0.001293 g, e 1 cm³ di idrogeno 0.000089889 g.

Importante per il carattere dei gas è che essi si mescolano in tutte le proporzioni.

Le leggi che definiscono completamente uno stato gasoso, sono (**96**):

1° Legge di Boyle-Gay-Lussac, espressa nell'equazione:

$$pv = RT,$$

essendo p, v, T, R, pressione, volume, temperatura assoluta e costante. Quest'ultima si può determinare per ciascun gas.

Essendo p_o la pressione di un'atmosfera, 1033.3 g per cm² e v_o il volume di un grammo di gas e T_o la temperatura assoluta a 0° C. ossia 273°, avremo

$$R = \frac{1033.3}{273} \cdot v_o = \frac{1033.3}{273} \cdot \frac{1}{d} = \frac{3.785}{d}$$

essendo d la densità del gas.

Per l'aria:

$$d = 0.001293 \text{ g} \quad \text{e quindi } R_A = 2929 \text{ g.cm.}$$

Per l'idrogeno:

$$d = 0.00008988 \quad \text{e quindi } R_H = 42112 \text{ g.cm.}$$

Per l'ossigeno:

$$d = 0.0014292 \quad \text{e quindi } R_O = 2641 \text{ g.cm.}$$

Si ha ancora

$$R = c_p - c_v$$

essendo c_p il calorico specifico a pressione costante, c_v il calorico specifico a volume costante.

2° Legge di Dalton. In una miscela di diversi gas ogni singolo esercita sulle pareti di un vaso, in cui sono chiusi, una pressione tale come se esso occupasse da solo quello spazio.

3° Legge di Avogadro. Tutti i gas alla stessa temperatura e pressione hanno lo stesso numero di molecole nello stesso volume. — Sia M il peso molecolare espresso in g, essendo quello dell'idrogene 2.016 g, l'equazione di stato dei gas ha anche questa forma:

$$pvM = RTM.$$

Ora si ha

$$MR = M\frac{3.785}{d} = R_o = 84803 \text{ g.cm.}$$

poichè $\frac{M}{d}$ è una costante in virtù della 3ª legge.

Il prodotto Mv rappresenta il volume u occupato da M grammi-molecole ossia da un Mol. Con ciò l'equazione di stato dei gas, racchiudente la 1ª e la 3ª legge, ha la forma

$$\frac{pu}{T} = R_o \text{ g.cm.} \quad ;$$

ove $R_o = Mc_p - Mc_v = C_p - C_v$ (differenza delle calorie molecolari).

Si hanno ancora le seguenti relazioni:

$$\frac{pu}{T} = 84803 \times 980.6 = 8.31 \times 10^7 \text{ erg} = 8.31 \text{ Joule}$$

$$= \frac{84803}{42600} = 1.99 \text{ Calorie.}$$

La legge di Boyle-Gay-Lussac non è assoluta, come numerosissime esperienze dimostrano. Pochi sono i gas che obbediscono alla detta legge, i quali per l'appunto si chiamano gas perfetti. Essi tanto più vi si accostano, quanto più si allontanano dal loro punto critico, che segna il limite dello stato di vapore.

Lo stato di vapore è diverso dallo stato di gas in quanto quello può condensarsi e passare allo stato liquido, questo non è condensabile, finchè la sua temperatura è più alta del punto critico.

Gas rarefatti e a diverse temperature spesse volte si dissociano, e anche allora la legge di Avogadro vi è applicabile, benchè le molecole siano eterogenee.

3. Stato liquido. — I liquidi hanno un volume proprio definito, che può variare ma di poco con le condizioni esterne. Cre-

scendo la pressione esterna, il volume del liquido diminuisce insensibilmente; crescendo la temperatura, aumenta il volume di poco. Secondo Amagat (1886), per dare un esempio, il coefficiente di compressione dell'acqua varia da 0.000043 a 0.000042 per pressioni di circa 3000 Atm.

Le particelle di un liquido si muovono bensì liberamente, ma la resistenza al moto è molto più notevole che nei gas; ossia i liquidi hanno maggiore attrito interno dei gas, il quale ne determina la *viscosità*, proprietà comune a tutti i liquidi in più o minor grado. Vi sono liquidi abbastanza viscosi, che si dicono *molli* o *fluenti*, perchè dotati di fluenza; vi sono liquidi plastici e quasi duri, dove la fluenza si genera in seguito a forti azioni esterne e continuative.

Mentre un gas non ha forma propria, ma anzi tende a espandersi senza limitazione, un liquido invece prende forma sferica, quando ne sia soppressa l'influenza della gravità o di forze di massa.

L'esperienza insegna che per ingrandire la superfice di un liquido occorre un certo lavoro, proporzionale all'aumento di superfice; il coefficente di proporzionalità si chiama *costante di capillarità*, α, sicchè essendo s la superfice di un liquido libera, ne viene che l'energia contenuta in s è appunto

$$E = \alpha s,$$

tensione superficiale, con la quale è possibile dare al liquido la superfice s. Il massimo effetto sarà raggiunto per E minimo e dato volume. Se il liquido è libero e tolto dalle influenze di azioni esterne, esso si dispone in forma sferica, per la quale appunto s = minima, come se esso fosse involto in una membrana, la cui forza elastica di valore α tende a contrarla. In breve, la condizione di equilibrio di un liquido è

$$E = \alpha s = \text{minimo}.$$

4. STATO SOLIDO. — I solidi a differenza dei liquidi e gas occupano uno spazio definito; la loro forma è pure definita indipendentemente da forze esterne; le loro particelle sono difficilmente mobili le une per rispetto alle altre, e sempre però in virtù di forze esterne relativamente grandi.

La resistenza alla deformazione, o attrito interno dei solidi, è grande, dei liquidi è piccola, dei gas è quasi zero.

Il volume dei gas varia con la pressione e temperatura secondo la legge di Boyle-Gay-Lussac; varia di poco nei solidi, pochissimo nei liquidi.

Mentre il coefficente di dilatazione termica nei gas è $\frac{1}{273}$, nei solidi è appena una piccolissima frazione di questa quantità.

La densità dei solidi è molto più grande di quella dei gas e in generale più grande che dei liquidi. Nondimeno vi sono corpi, che allo stato liquido pesano più che allo stato solido, p. e. l'acqua è più pesante del ghiaccio, il bismuto liquido più del solido.

Benchè ci sia una spiccata differenza fra stato solido e stato liquido, nondimeno è difficile decidere in ogni singolo caso, quando un dato corpo ha il carattere di chiamarsi solido e quando liquido, essendoci numerosi stati di passaggio. Lehmann vuole, solidi siano quei corpi che oppongono resistenza al taglio, e liquidi quelli unicamente, come l'acqua, in cui siffatta resistenza è assolutamente nulla. Ma questo carattere non è pratico e non dà affidamento sicuro.

La trementina, la cera, i balsami, il miele, la pece, l'ozocherina e in generale molti miscugli, in parte si avvicinano ai solidi e in parte tengono dei liquidi; come i solidi assumono forma propria, e come i liquidi e fluenti si plasmano e scorrono. Il piombo, l'argento, l'oro, il platino, il rame, i metalli in genere, anche la ghisa sono corpi plastici. Veramente l'esperienza insegna che tutti i corpi solidi, ancora quelli che ci sembrano rigidi, il ghiaccio p. e., si plasmano e fluiscono, purchè rimangano sotto azione lunga e continua.

5. STATO OMOGENEO, ISOTROPO, AMORFO, ANISOTROPO, CRISTALLINO. — Con le relazioni fra azione esterna ed effetto si è ottenuto di distinguere gli stati gasoso, liquido e solido. Le azioni e gli effetti possono essere *scalari* (**96**), cioè individuati da un numero, e *direttivi* (**96**), cioè individuati da una direzione, senso e grandezza. Scalare è p. e. la temperatura, la densità, il calore specifico, ecc. Quantità direttiva è p. e. la velocità della luce, una forza, una rotazione, uno spostamento, una dilatazione lineare, ecc.

Quando le quantità scalari e direttive sono le stesse in tutti i punti di uno spazio, la materia che lo riempie, si trova in uno stato omogeneo.

Questa definizione presuppone una materia continua, cosa non rispondente all'esperienza; ma non cessa di avere valore per la materia discreta, purchè si sostituisca «i punti equidistanti in ogni direzione» in luogo di tutti i punti.

Se la quantità direttiva è la stessa per tutte le direzioni, lo stato omogeneo a cui essa si riferisce è *isotropo* per quella quantità; se non è la stessa, lo stato omogeneo è *anisotropo*. Se lo stato omogeneo è isotropo per tutte le quantità fisiche, la materia è

amorfa; se è anisotropo per una o più quantità fisiche, la materia allo stato omogeneo è cristallizzata.

Esempi:

Se la velocità della luce è la stessa per tutte le direzioni, la sostanza omogenea, a cui essa si riferisce, è isotropa per la luce, come la blenda, il salgemma, il diamante, la silvina, la fluorina, lo spinello, ecc.; se all'incontro la velocità della luce non è la stessa per tutte le direzioni, la sostanza è anisotropa per la luce, come la calcite, il quarzo, l'aragonite, il topazio, il berillo, l'anatasio, lo zircone, l'ortoclasio, l'albite ecc.

Amorfi sono il vetro, l'ossidiana, il mercurio liquido, il solfo fuso, ecc.

Una sostanza omogenea anisotropa è il cristallo; p. e. il salgemma, la pirite, il diamante, il gesso, il rutilo, il corindone, la marcasite, il quarzo, la tridimite, il pirosseno, la mica, il disteno ecc. (**32**).

Amorfi possono essere i gas, i liquidi, i solidi; *cristalli i liquidi e i solidi, molli e fluenti.*

Non vi può essere passaggio continuo fra stato amorfo e stato cristallino; la trasformazione è brusca, e la temperatura a cui essa ha luogo, si chiama *punto di trasformazione* (**95**). Qualunque passaggio da cristallino a cristallino, da amorfo a cristallino o viceversa è sempre discontinuo. Così p. e. il passaggio da acqua a ghiaccio o viceversa è brusco; il suo punto di trasformazione è 0° C. alla pressione di 76 cm; il punto di trasformazione da solfo fuso a solfo-α (trimetrico) è 95°.6 C., da solfo-α a solfo-β (monoclino) è 105° C.

6. CRISTALLI PASTOSI E LIQUIDI. — L'esistenza di sostanze omogenee anisotrope non solide è il risultato di studi sperimentali compiutisi negli ultimi 40 anni. Si conoscevano cristalli plastici, quasi pastosi, da lungo tempo; Lehmann (1877) richiamò l'attenzione a questo riguardo sul ioduro d'argento Ag J. Questa sostanza (**33**) alla temperatura ordinaria cristallizza nel sistema esagonale; a 146° C. fonde (si trasforma) in una massa vischiosa omogenea conservandosi anisotropa e assumendo forme analoghe a quelle del sistema monometrico (**103**); a 550° C. fonde di nuovo in un liquido amorfo.

Anche i cristalli di nitrato ammonico, $NH_4 . NO_3$, a 32° C. sono così molli che tirati in fili sottili si piegano come la cera e si conservano tali fino a 83° C (**103**).

Questi ed altri fatti consimili prepararono poco a poco l'opinione che i cristalli non devono essere assolutamente solidi, come

si credeva; la plasticità, pastosità, fluenza e fluibilità non sono incompatibili con lo stato omogeneo anisotropo.

Lehmann (1877) potè concludere che il benzoato di colesterile preparato da Reinitzer, $C_6 H_3 CO_2 (C_{27} H_{45})$, è in cristalli fluenti o molli nell'intervallo di 145°-179° C. Analoghe proprietà si constatarono nell'acetato di colesterile, $C_2 H_3 O_2 (C_{27} H_{45})$, nel benzoato di idrocarotina, nel propionato di colesterile $C_3 H_5 O_2 . (C_{27} H_{45})$, e in numerosissimi oleati quali di Na, K, NH_4, $NH_2 . CH_3$, $NH (CH_3)_2$, $N (CH_3)_3$ che furono oggetto di studi accurati sovrattutto per parte di Lehmann stesso.

Con le ricerche fisiche e chimiche su tali sostanze si dissipò il dubbio, dapprima giustificato, che le dette sostanze pastose e liquide di Lehmann fossero miscele non omogenee o miscugli.

Un preparato di Vorländer, il p-azossibenzoato di etile, ha tutti i caratteri fisici del joduro d'argento nell'intervallo di 113°,5-120°,5 C.

Negli ultimi 10 anni il numero di cristalli liquidi andò crescendo, sicchè oggi si annoverano oltre 200 le sostanze organiche che allo stato liquido sono cristalli. Fra i primi studiati da Lehmann si notino i seguenti:

Sostanze allo stato cristallino liquido	nell'intervallo
p-azossifenetolo	134°-165° C.
p-azossianisolo	116°-134°
p-azossianisolo di etilmetile	87°-140°
Prodotto di condensazione di benzaldeide e benzidina	234°-360°
Azino del p-ossietilbenzaldeide....	172°-199°

Queste sostanze allo stato liquido negli intervalli indicati sono omogenee, e per varie proprietà fisiche, anisotrope, vale a dire hanno i caratteri, con cui si definiscono i cristalli, e come tali devono essere conosciute.

Vi sono sostanze, il caprinato, capronato, formiato, caprilato di colesterile, ecc., le quali sono liquidi cristallini in due intervalli di temperatura ed amorfi in altri.

7. MISCELE, MISCUGLI, FASI. — Oltre i composti e gli elementi chimici, anche le miscele e i miscugli possono avere i caratteri dei cristalli, vale a dire essere omogenei ed anisotropi; ma in questo caso si dà all'omogeneità un senso più lato; ossia i punti ove le proprietà fisiche scalari e direttive sono le stesse, si trovano a distanze eguali rispettivamente per ogni direzione.

Nelle *miscele* i singoli componenti non sono separabili gli uni

dagli altri senza spesa di energia termica, nè si ricompongono senza guadagno.

Nei *miscugli* i componenti sono sciolti gli uni dagli altri, ovvero si scindono senza spesa nè guadagno di lavoro.

Per la cristallografia solo le miscele hanno notevole importanza, per la petrografia anche i miscugli.

Le *miscele* sono *fisiche* o *soluzioni*. In quelle i singoli componenti non si diffondono gli uni negli altri. All'incontro in ogni soluzione si avverte il fenomeno della *diffusione* e l'esistenza della *forza osmotica*, ciò che manca nelle miscele fisiche. Le miscele fisiche allo stato cristallizzato si dicono anche *cristalli misti* (31), (108).

Se il carattere delle miscele fisiche, a differenza dei miscugli o miscele meccaniche, è quello che in esse i componenti non possono separarsi gli uni dagli altri senza spesa di lavoro, è evidente che i componenti entrano nelle miscele fisiche con proprietà diverse da quelle, che essi hanno allo stato libero, specialmente di volume; onde alcuni componenti vi si contraggono, altri vi si dilatano, come suppose Mallard, e dimostrò Gossner successivamente con varie esperienze.

Miscugli sono le rocce, aggregati di minerali.

I singoli stati in cui le miscele, o i composti e gli elementi possono trovarsi, si dicono *fasi* di un sistema eterogeneo, o, in senso più lato, *luoghi* nel moto o nel riposo.

Il fenomeno più importante che distingue le miscele dai miscugli, è l'evaporazione. Con l'evaporazione di una miscela o di un miscuglio, i vapori di tutti i componenti si riuniscono insieme dando luogo a una tensione risultante, che segue la legge di Dalton (2). La seguente legge è generale per tutte le miscele: *la tensione parziale di ogni componente legato ad altri è minore che la sua tensione di vapore nello stato libero alla stessa temperatura*. Se ciò non fosse, il componente potrebbe sciogliersi dalla miscela in cui si trova legato, senza spesa di lavoro, che è contrario all'essenza di miscela, ed è invece possibile solo nei miscugli.

8. EQUILIBRIO DI CONTATTO IN UN SISTEMA ETEROGENEO. LEGGE DELLE FASI DI GIBB. — Due fasi possono rimanere in equilibrio stabile, quando le tensioni di vapore dei loro componenti sono rispettivamente le stesse. Se ciò non fosse, il componente di tensione maggiore passerebbe nella fase, ove lo stesso componente ha tensione minore e l'equilibrio sarebbe rotto. Le stesse condizioni valgono naturalmente per l'equilibrio di più fasi in contatto.

Queste condizioni di equilibrio di un sistema eterogeneo permettono di determinare le concentrazioni dei componenti nelle sin-

gole fasi, e dànno per conseguenza la chiave della legge di Gibb, che così si riassume: tra il numero n di componenti in qualsiasi fase si trovino, il numero N di fasi e il numero F di variabili indipendenti esiste l'eguaglianza:

$$n + 2 - N = F.$$

L'equilibrio riguarda naturalmente solo la composizione delle singole fasi, che rimane inalterata; le masse delle fasi possono variare, senza che l'equilibrio di contatto si alteri. Solamente è da notarsi che variando le masse, varia necessariamente l'energia interna.

D'ordinario le variabili indipendenti sono la temperatura t, la pressione p, il volume v e le concentrazioni.

Esempio: Dati il componente H_2O e la fase ghiaccio (stato cristallino), su due sole variabili indipendenti si può fare assegnamento, temperatura e pressione; il volume ne è la conseguenza. Altrettanto dicasi se è data una sola fase, acqua o vapore. Dati il componente H_2O e due fasi acqua e ghiaccio, ovvero vapore e acqua, o vapore e ghiaccio, in equilibrio di contatto, su una sola variabile si può fare assegnamento, temperatura o pressione. Dati infine lo stesso componente H_2O e tre fasi in contatto, vapore, acqua e ghiaccio, nessuna variabile rimane disponibile (**100**).

In questo esempio è da osservarsi che l'equilibrio persiste, pur variando le masse del vapore, del ghiaccio o dell'acqua. Se aumenta la massa dell'acqua a spese della massa del ghiaccio, una certa quantità di calore deve essere somministrata al sistema e viceversa, senza variazione alcuna nella pressione o nella temperatura se una di esse è data.

L'*equilibrio stabile* (**99**) e perciò *riversibile* può essere rappresentato graficamente come nella fig. 1.

Sull'asse delle ascisse a partire dall'origine O si portano le pressioni p, su quello delle ordinate le temperature t. Per tal modo ogni punto del piano rappresenta uno stato fisico corrispondente a p, t, ossia è l'effige di uno stato.

A ciascuna delle tre fasi isolate, vapore, acqua e ghiaccio, corrisponde nel piano un dominio di stabilità, ove p e t possono variare liberamente. Questi dominii sono segnati nella fig. 1 con V (vapore), H (acqua) e G (ghiaccio).

Due fasi in contatto si trovano in equilibrio completo, ove una sola variabile p o t è indipendente, e il valore dell'altra ne consegue, ossia ove p e t determinano una curva, che si chiama *linea* o *curva di trasformazione* (**99**). Così nel sistema acqua-vapore vi è la curva di trasformazione AB. Il sistema acqua-ghiaccio dà la curva AC; infine il sistema ghiaccio-vapore dà la curva di trasformazione AD.

Le tre fasi non possono coesistere che in un sol punto, il punto A, cioè per una sola pressione p' e per una sola temperatura t'. È stato determinato $p' = 4.6$ mm. e $t' = +\ 0^{o}.0076$ C. per il punto A, punto *triplo*, ove concorrono tre curve di trasformazione.

Nella fig. 1 vi è ancora la linea Aa come prolungamento continuo della curva AB; essa corrisponde all'*equilibrio instabile* (99), nel quale si trova il sistema acqua-vapore, quando l'acqua è nel dominio del ghiaccio. Si può infatti raffreddare l'acqua sotto la curva di trasformazione AC con le dovute cautele, senza che l'acqua si agghiacci; in tale stato instabile dell'acqua, questa ha la tensione di vapore maggiore che la tensione di vapore del ghiaccio alla stessa temperatura, come infatti dimostrano le due curve AD e Aa. Che l'*acqua soprafusa* sia instabile si prova facilmente, scuotendola leggermente o lasciandovi cadere un *seme*, un *cristallino di ghiaccio*, per avere l'immediato brusco passaggio da acqua a ghiaccio e alzarsi la pressione a temperatura costante, o alzarsi questa a pressione costante.

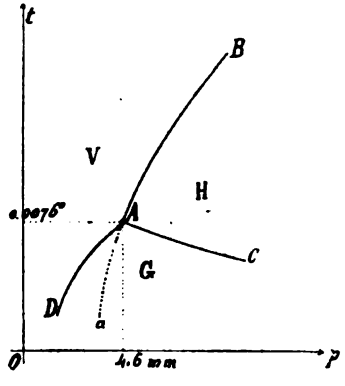


Fig. 1.

L'esempio qui considerato e rappresentato nella fig. 1 ci figura un equilibrio stabile, un equilibrio instabile e un sistema a fasi *riversibili*. Il ghiaccio nel dominio G, l'acqua nel dominio H, il vapore nel dominio V sono allo stato stabile. Anche il sistema acqua-vapore si trova in equilibrio stabile lungo il percorso AB; le sue fasi sono riversibili per una piccola variazione di t o di p. Il sistema acqua soprafusa-ghiaccio si trova invece in equilibrio instabile, e le sue fasi non sono riversibili (sono *irriversibili*) (99), poichè l'acqua soprafusa può bensì trasformarsi in ghiaccio, ma l'inversa trasformazione diretta è impossibile.

CAPITOLO II

Principi generali di cristallografia.

9. FIGURE DI CRISTALLI. — L'esperienza insegna che i *liquidi-cristalli* sono di figura sferica, quando siano raccolti in goccioline, come lo sono i liquidi in generale.

La fig. 2 rappresenta le effigi di parecchie gocce di paraossifenetolo in luce polarizzata convergente; finchè le gocce sono picco-

Fig. 2.

Fig. 3.

le, appariscono di forma sferica quasi perfetta. — Le goccioline più grandi non sembrano perfettamente sferiche, talvolta esse sono l'unione di più, ma sempre omogenee e anisotrope. Una massa liquida omogenea anisotropa può dunque definirsi come un aggregato di cristallini liquidi sferiformi, che si adatta al vaso, in cui è contenuta, e come tale si può chiamare *liquido cristallino*.

Le masse pastose, plastiche, *molli* o *fluenti*, omogenee e anisotrope, quali gli oleati alcalini specialmente l'oleato ammonico, non si conformano in goccioline sferiche come i cristalli liquidi, ma in figure ovoidali, elissoidali, fusiformi, ecc.

La fig. 3 rappresenta parecchi cristalli molli di oleato ammonico, isolati o associati insieme.

Dalla legge di Curie(**10**) risulta che tutti i cristalli, sia solidi, sia fluenti, sia liquidi, dovrebbero prendere figura poliedrica in contatto con fase amorfa e supposto l'equilibrio stabile; solo in virtù della estrema mobilità dei liquidi e della pressione proveniente dalla tensione superficiale cristalli liquidi si deformano e raggiungono la figura sferica. Nei cristalli molli la deformazione completa non è possibile stante l'attrito interno; e nei solidi essa è nulla. Perciò i cristalli solidi quando si trovano in equilibrio stabile con una fase amorfa, con cui sono in contatto, acquistano la *figura* di un *poliedro*, che come vedremo è *normale* e soddisfa alla legge di Hauy (**13**). Il poliedro o figura normale del cristallo è semplice con *facce piane*, *spigoli* e *vertici*.

Nella fig. 4 sono effigiate quattro figure di cristalli solidi.

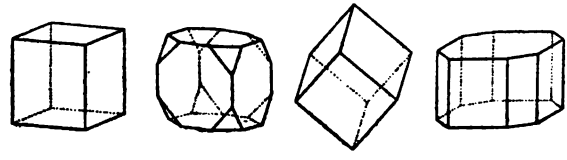


Fig. 4.

Nei poliedri semplici e perciò anche nei cristalli si verifica la regola di *Eulero:*

$$S + 2 - V = F,$$

essendo S il numero degli spigoli, V quello dei vertici e F quello delle facce. Così nella 2ª effige della fig. 4 vi sono 36 spigoli ($S = 36$), 24 vertici ($V = 24$) e 14 facce ($F = 14$), corrispondentemente alla detta regola.

Due o più facce parallele a uno spigolo formano una *zona*. Facce appartenenti a una zona hanno lo stesso sostegno; zone appartenenti a una faccia hanno il sostegno di questa. Ogni retta o spigolo parallelo a una zona è presa per *asse della zona*.

10. EQUILIBRIO DI UN CRISTALLO IN UNA FASE AMORFA. LEGGE DI CURIE. — Il cristallo e la fase amorfa in contatto siano

nel loro contenuto invariabili; l'uno può crescere a spese dell'altra o viceversa, secondo l'equilibrio stabile dato dalla legge di Gibb. Per semplicità poniamo costanti la temperatura T e la pressione p.

Affinchè cresca la fase cristallo una parte di energia calorifica deve essere sottratta alla fase amorfa, p. e. Q; una quantità q di essa serve ad accrescere l'energia superficiale E del cristallo, e finalmente una quantità Q' passa al serbatoio esterno avente la temperatura T'. Brevemente, la quantità di calore Q' cade dalla temperatura T alla temperatura T' ed una parte di essa

$$q = Q - Q'$$

si trasforma in energia superficiale E. Il massimo effetto si ottiene per q = massimo, ossia per E = min., che è condizione di equilibrio.

Figuriamoci che il cristallo sia contornato da n facce

$$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \ldots\ldots \sigma_n,$$

le cui aree siano rispettivamente

$$s_1, s_2, s_3, \ldots\ldots s_n$$

(v. fig. 5).

Le distanze perpendicolari di queste facce da un punto interno O sieno rispettivamente

$$p_1, p_2, p_3, \ldots\ldots p_n.$$

Ogni piramide che ha per base s_r e per apice O, essendo p_r l'altezza, ha per volume $\frac{1}{3} p_r s_r$; e quindi il volume totale del cristallo è

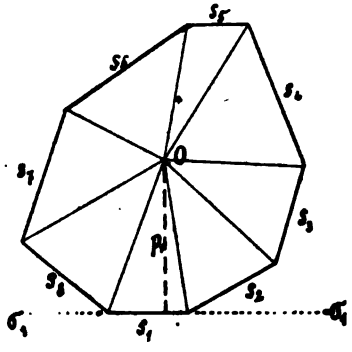


Fig. 5.

$$V = \frac{1}{3} \sum_1^n p_r s_r .$$

Essendo $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots\ldots \alpha_n$ le costanti capillari delle singole facce, l'energia superficiale accumulata sulla superficie totale del cristallo è

$$E = \sum_1^n \alpha_r s_r,$$

che deve essere minima per un dato volume V, quando vi fosse equilibrio stabile. Le condizioni d'equilibrio sono dunque così poste:

$$\sum_1^n p_r \delta s_r = 0 \quad , \quad \sum_1^n \alpha_r \delta s_r = 0; \qquad 1)$$

esprimendo la prima somma un aumento di volume, e la seconda un aumento di energia per aumenti δs_r della superfice. Questi incrementi δs_1, δs_2..... δs_n si possono ritenere indipendenti, ed allora le 1) si scindono nelle n seguenti:

$$p_1 : p_2 : p_3 \ldots\ldots : p_n = \alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 \ldots\ldots : \alpha_n, \qquad 2)$$

ossia: *Gli accrescimenti perpendicolari alle facce di un cristallo sono proporzionali direttamente alle loro costanti capillari.* Questa è la *legge di Curie.*

Da qui segue che facce di eguale costante capillare si trovano a eguale distanza dal centro O, origine d'accrescimento; e perciò il centro O si trova in mezzo fra due facce parallele di eguale costante capillare.

Una figura del cristallo che soddisfa alla legge di Curie si chiama figura normale (9).

Stante questo modo di accrescimento di un cristallo in contatto riversibile con una fase amorfa, si produce poco a poco una selezione nella figura del cristallo nel senso che le facce poco a poco divengono piane e predominano quelle a costanti capillari minime.

L'esperienza insegna che le costanti capillari sono inversamente proporzionali alle densità delle facce, intendendo per densità superficiale il numero di atomi, molecole o gruppi di essi contenuti nell'unità di area; infatti se la costante capillare è l'energia necessaria per aumentare dell'unità una superfice data, essa sarà tanto maggiore quanto più deve diradarne la massa.

Siano d_1, d_2, d_3 ..... d_n le densità di dette facce, la relazione 2) di Curie sarà anche:

$$p_1 : p_2 : p_3 : \ldots\ldots : p_n = \frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} : \ldots\ldots : \frac{1}{d_n}; \qquad 3)$$

ovvero, essendo f_1, f_2, f_3 ..... f_n le aree specifiche, valori reciproci delle densità, aree contenenti l'unità di massa:

$$p_1 : p_2 : p_3 : \ldots\ldots : p_n = f_1 : f_2 : f_3 : \ldots\ldots : f_n. \qquad 4)$$

Questa conveniente forma della relazione di Curie messa in rapporto con uno speciale orientamento del cristallo ci apre la via verso la legge di Hauy.

La relazione 2) può anche essere messa sotto questa forma

$$V = c\,E, \qquad 2_a)$$

essendo V il volume del cristallo, c una costante ed E l'energia superficiale totale. La 2_a) dice semplicemente che *nell'accrescimento*

riversibile di un cristallo l'energia superficiale totale è sempre proporzionale al volume; formola equivalente alla legge di Curie.

11. COSTANZA DEGLI ANGOLI. — Nello studio dell'accrescimento dei cristalli si è visto che il cristallo in equilibrio stabile con la fase amorfa tende a raggiungere la figura normale determinata dalla minima energia superficiale, sovrapponendosi la sostanza sul cristallo parallelamente alle facce. Altre facce possono sorgere, se i dati del mezzo cambiano; e con le nuove conservandovisi il cristallo può crescere, ma sempre per sovrapposizione di materia.

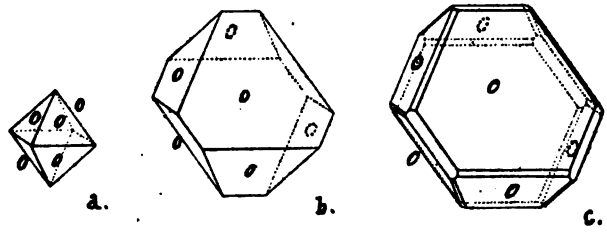


Fig. 6.

Nella fig. 6 sono rappresentati tre stadi di accrescimento dell'allume di rocca *a*, *b*, *c*, il primo e il secondo con le sole facce *o*, *o*, *o*..., il terzo con varie facce in più.

Nella fig. 7 sono rappresentati due stadi di accrescimento *a*, *b* del quarzo, il primo con le facce *r*, *r*, *r*... e *p*, *p*, *p*..., il secondo con

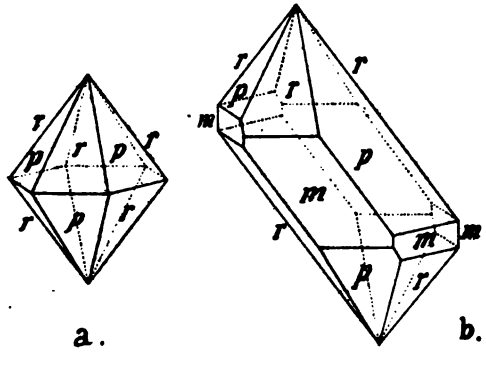


Fig. 7.

le stesse facce *r* e *p* accompagnate dalle facce prismatiche *m*, *m*, *m*..., con sviluppo accentuato di alcune e a scapito di altre.

Come terzo esempio è rappresentato nella fig. 8 l'accrescimento della calcite in quattro stadi *a*, *b*, *c*, *d*. Nel primo di essi appariscono solo le facce *e*, *e*, *e*...; nel secondo le dette facce sono accompagnate dalle facce prismatiche *m*, *m*, *m*... quasi rudimentali; che nel terzo stadio spiccano sulle prime; finalmente nel quarto stadio le facce prismatiche *m*, *m*, *m*... sono in prevalenza notevole sulle facce *e*, *e*, *e*...

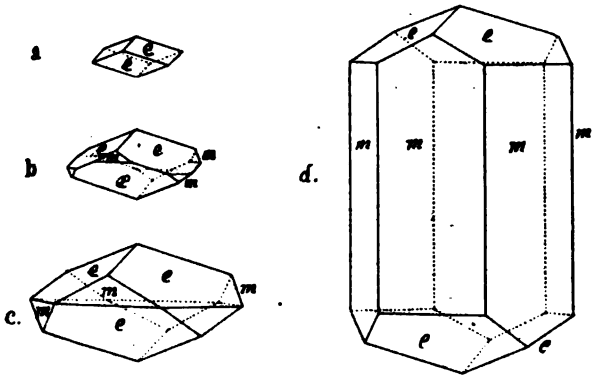


Fig. 8.

Ma qualunque sia il modo di accrescimento dei cristalli, se facce dapprima si costituiscono, e poscia retrocedono a spese delle vecchie, o spariscono, e nuove facce subentrano, qualcosa nondimeno rimane fisso durante queste alterazioni: la costanza degli angoli fra le facce rispettivamente individuate dal loro *carattere fisico* (15). Così nei cristalli di allume effigiati nella fig. 6, *a*, *b*, *c*, gli angoli tra le facce *o*, *o*, *o*... sono sempre gli stessi; altrettanto nei cristalli di quarzo (fig. 7, *a*, *b*), gli angoli tra le facce *r*, *r*, *r*... e *p*, *p*, *p*... sono sempre gli stessi. In tutti gli stadi *a*, *b*, *c*, *d* di accrescimento della calcite (fig. 8) gli angoli tra le facce *e*, *e*, *e*... sono sempre gli stessi, come a loro volta gli angoli tra le facce prismatiche *m*, *m*, *m*... e gli angoli fra le *e* e le *m*.

Si conclude che è legge generale essere gli angoli diedri dei cristalli costanti fisiche, legge che passa sotto il nome di *costanza degli angoli* (98) e che può essere definita nel modo seguente:

Tutti i cristalli della stessa sostanza e aventi la stessa struttura, terminati da facce individuate rispettivamente dagli stessi caratteri fisici, hanno gli stessi angoli diedri.

La legge della costanza degli angoli ha per base l'omogeneità fisica dello stato anisotropo, perchè le facce di egual carattere si spostano parallelamente a sè stesse.

Questa legge fondamentale si attribuisce generalmente a Romé de Lisle o a Nicola Steno (1669), ma già il nostro Vannuccio Biringuccio da Siena (1540), studiando i cristalli di pirite ne aveva osservato e notato la costanza degli angoli, « talchè artefice alcuno, con qualsivoglia strumento non ne potrebbe tirare più giusti nè meglio ».

12. INDICI MILLERIANI. — Le facce di un cristallo si sogliono riferire a tre facce non parallele a uno stesso spigolo, aventi le costanti capillari più piccole, che si dicono fondamentali e che chiameremo con *a*, *b*, *c*. Dette facce si riconoscono facilmente nei cristalli, poichè, secondo la legge di Curie, sono le più sviluppate.

Si sceglie una quarta *faccia*, che si chiama *unitaria*, la quale ha pure la costante capillare più piccola e non fa zona con due delle facce *a*, *b*, *c*.

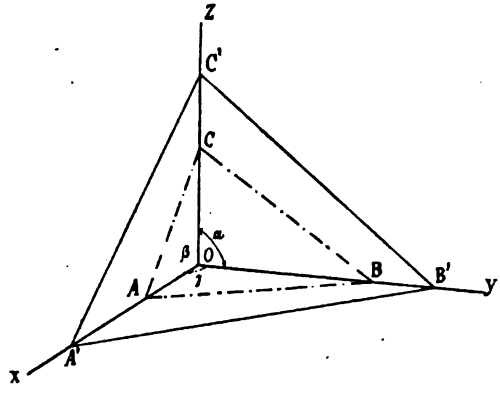


Fig. 9.

I tre spigoli *x*, *y*, *z*, determinati dalle facce *a*, *b*, *c*, sono fondamentali (fig. 9) o assi di riferimento, o semplicemente assi del cristallo, che si fanno passare per un punto *O* preso nell'interno. Per avere il senso positivo di questi tre assi si suole seguire questa norma: che il positivo *x* si porta nel positivo *y* con rotazione sinistrosa (inversa della lancetta di un orologio) nel piano *xy*, senza passare pel negativo *y*, per un'osservatore ritto in piedi sul piano *xy* (*c*) e volto il corpo verso il positivo *z*.

La faccia unitaria, che diremo *o*, taglia su *x*, *y*, *z* positivi i tre parametri

$$OA = a, \quad OB = b, \quad OC = c.$$

Per la definizione della faccia unitaria ci basta conoscere i rapporti

$$a : b : c;$$

che si chiamano rapporti fondamentali o rapporto degli assi. Gli angoli piani

$$\alpha = \overset{\wedge}{yz}, \quad \beta = \overset{\wedge}{zx}, \quad \gamma = \overset{\wedge}{xy}$$

sono fondamentali. Per conseguenza:

Le costanti fondamentali di un cristallo sono il rapporto degli assi e gli angoli fondamentali.

Consideriamo una qualsiasi faccia $A' B' C'$ (fig. 9), che determina su x, y, z i parametri

$$OA' = a' \quad OB' = b', \quad OC' = c'.$$

Bastano i rapporti.

$$a' : b' : c'$$

per fissare la posizione di una faccia.

I numeri nei rapporti

$$\frac{a}{a'} : \frac{b}{b'} : \frac{c}{c'}$$

si chiamano gli *indici* della faccia data $A' B' C'$.

Per la legge di Hauy, che si vedrà (**13**), gli indici si riducono sempre a numeri razionali, quando la figura del cristallo soddisfa alla legge di Curie, ossia è figura normale. Posto ciò, i detti indici possono essere ridotti a numeri interi e primi fra loro, h, k, l, e si chiamano *indici Milleriani:*

$$h : k : l = \frac{a}{a'} : \frac{b}{b'} : \frac{c}{c'}. \qquad 5)$$

Si comprende che gli indici della faccia unitaria o sono 1, 1, 1; quelli delle tre facce fondamentali a, b, c sono rispettivamente 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1.

E quando i parametri di una faccia sono negativi, saranno negativi i suoi rispettivi indici. Il segno negativo si pone sopra l'indice, p. e. $\overline{h}$.

Dati tre indici Milleriani di una faccia, se ne riconosce subito la posizione, i rapporti dei parametri, positivi o negativi che siano.

I tre indici danno il simbolo di una faccia $(h\,k\,l)$, col quale essa si denomina.

Analogamente come per le facce si procede per gli spigoli.

Si assume uno spigolo unitario, sul quale si limita un segmento OO'; le proiezioni oblique di OO' sono rispettivamente (fig. 10):

$$OM = a \text{ su } x,$$
$$ON = b \text{ » } y,$$
$$OP = c \text{ » } z.$$

Per la definizione di questo spigolo bastano i rapporti:

$$a : b : c$$

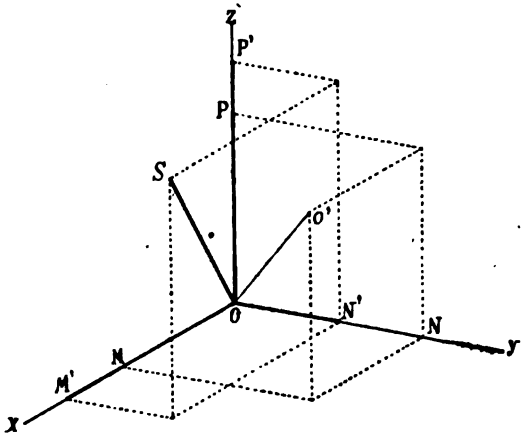


Fig. 10.

Un qualsiasi spigolo del cristallo condotto per O sia OS. Le proiezioni oblique del segmento OS su x, y, z siano rispettivamente:

$$OM' = \xi' \quad , \quad ON' = \eta' \quad , \quad OP' = \zeta'.$$

Per fissare la posizione di OS bastano i rapporti

$$\xi' : \eta' : \zeta'$$

I numeri nei seguenti rapporti:

$$\frac{\xi'}{a} : \frac{\eta'}{b} : \frac{\zeta'}{c}$$

si chiamano *indici* dello spigolo; ridotti a numeri interi e primi fra loro, m, n, p, si chiamano *indici Milleriani* dello spigolo:

$$m : n : p = \frac{\xi'}{a} : \frac{\eta'}{b} : \frac{\zeta'}{c} \qquad 6)$$

Si comprende che gli indici dello spigolo unitario OO' sono 1, 1, 1, che quelli degli spigoli fondamentali x, y, z sono rispettivamente 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1.

Gli indici positivi o negativi corrispondono a proiezioni positive o negative. Il segno negativo si pone sopra il rispettivo indice, p. e. $\bar{m}$.

Dati tre indici di uno spigolo, se ne riconosce subito la posizione, i rapporti delle proiezioni, positivi o negativi che siano. I tre indici di uno spigolo dànno il suo simbolo $[m\ n\ p]$, col quale si denomina lo spigolo o la zona avente lo stesso sostegno.

13. Legge di Hauy. — Si è veduto che le facce di un cristallo si sogliono riferire a tre facce fondamentali a, b, c, che si tagliano in

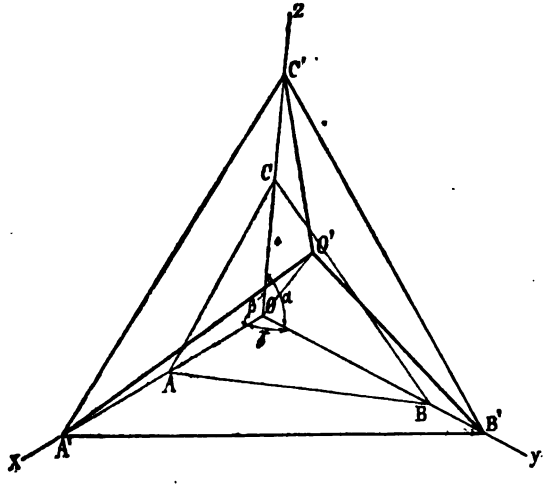


Fig. 11.

tre spigoli fondamentali x, y, z (fig. 11 e 12) ed hanno le costanti capillari più piccole ed i loro più piccoli accrescimenti, che si dicono accrescimenti principali, secondo le ξ, η, ζ (fig. 12), rispettivamente perpendicolari alle facce a, b, c. Anche la faccia unitaria $o = ABC$ (fig. 11) è scelta in guisa che la sua costante capillare è la più piccola e tagli i tre spigoli x, y z, sui quali determina rispettivamente i tre parametri finiti

$$OA = a, \quad OB = b, \quad OC = c.$$

La relazione di Curie 4)

$$p_1 : p_2 : p_3 : \ldots\ldots : p_n = f_1 : f_2 : f_3 : \ldots\ldots : f_n$$

secondo la quale gli accrescimenti perpendicolari alle facce, sono proporzionali alle aree specifiche, acquista un significato più preciso, che forma la base della legge di Hauy, quando la relazione stessa sia riferita a facce aventi le costanti capillari più piccole.

L'area specifica della faccia unitaria o sia

$$f_o = ABC.$$

Consideriamo le tre aree

$$BOC = \frac{1}{2} a b c \frac{\operatorname{sen} \alpha}{a} = f_o',$$

$$COA = \frac{1}{2} a b c \frac{\operatorname{sen} \beta}{b} = f_o'',$$

$$AOB = \frac{1}{2} a b c \frac{\operatorname{sen} \gamma}{c} = f_o''',$$

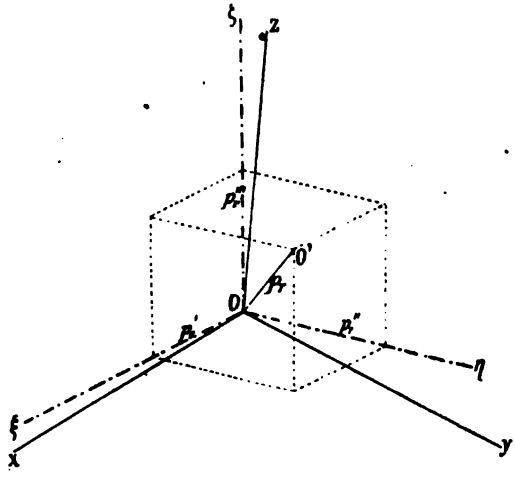


Fig. 12.

essendo gli angoli fondamentali (vedi fig. 9)

$$\alpha = \overset{\wedge}{yz} \quad , \quad \beta = \overset{\wedge}{zx} \quad , \quad \gamma = \overset{\wedge}{xy}$$

Una qualsiasi faccia σ_r abbia l'area specifica

$$f_r = A' B_1' C'$$

e l'accrescimento perpendicolare $p_r = OO'$ (fig. 12 e fig. 11).

I parametri della faccia σ_r siano

$$OA' = a' \quad , \quad OB' = b' \quad , \quad OC' = c';$$

di guisa che i suoi indici sono:

$$h_r = \frac{a}{a'} \quad , \quad k_r = \frac{b}{b'} \quad , \quad l_r = \frac{c}{c'} .$$

Consideriamo anche qui le tre aree

$$B'OC' = \frac{1}{2} a' b' c' \frac{\operatorname{sen} \alpha}{a'} = f_r',$$

$$C'OA' = \frac{1}{2} a' b' c' \frac{\operatorname{sen} \beta}{b'} = f_r'',$$

$$A'OB' = \frac{1}{2} a' b' c' \frac{\operatorname{sen} \gamma}{c'} = f_r''',$$

che possiamo scrivere anche così:

$$f_r' = C \cdot h_r \cdot f_o',$$
$$f_r'' = C \cdot k_r \cdot f_o'',$$
$$f_r''' = C \cdot l_r \cdot f_o''',$$

essendo C una costante.

Abbassiamo dall'origine O la perpendicolare OO' sulla faccia σ_r; sia O' il suo piede, di guisa che $p_r = OO'$ (fig. 11 e 12), come si è detto sopra.

Ora la somma dei tre triangoli $B'O'C'$, $A'O'C'$ e $A'O'B'$ è appunto l'area $A'B'C'$. Chiamando con φ_r', φ_r'', φ_r''' gli angoli che la faccia data fa rispettivamente con le facce fondamentali a, b, c, avremo:

$$B'O'C' = C \cdot h_r \cdot f_o' \cos \varphi_r',$$
$$C'O'A' = C \cdot k_r \cdot f_o'' \cos \varphi_r'',$$
$$A'O'B' = C \cdot l_r \cdot f_o''' \cos \varphi_r''',$$

e quindi

$$f_r = C \{ h_r f_o' \cos \varphi_r' + k_r f_o'' \cos \varphi_r'' + l_r f_o''' \cos \varphi_r''' \}. \qquad 7)$$

Analoga espressione possiamo formare per l'accrescimento perpendicolare p_r della faccia data; lo scomponiamo nei tre componenti, che cadono negli accrescimenti principali ξ, η, ζ (fig. 12) perpendicolari a loro volta alle facce fondamentali a, b, c.

Tali componenti siano rispettivamente p_r', p_r'', p_r'''. Ciò posto, avremo:

$$p_r = p_r' \cos \varphi_r' + p_r'' \cos \varphi_r'' + p_r''' \cos \varphi_r''' \qquad 8)$$

Introducendo le espressioni 7) e 8) nella relazione di Curie 4) avremo:

$$p_r' \cos \varphi_r' + p_r'' \cos \varphi_r'' + p_r''' \cos \varphi_r''' = \\ = C \left[h_r f_o' \cos \varphi_r' + k_r f_o'' \cos \varphi_r'' + l_r f_o''' \cos \varphi_r''' \right] \qquad 9)$$

È da osservarsi che tanto p_r', p_r'', p_r''' quanto h_r, k_r, l_r sono fra loro indipendenti. La 9) si scinde perciò nelle:

$$\left. \begin{array}{l} p_1' : p_2' : p_3' : \ldots\ldots : p_n' = h_1 : h_2 : h_3 : \ldots\ldots : h_n, \\ p_1'' : p_2'' : p_3'' : \ldots\ldots : p_n'' = k_1 : k_2 : k_3 : \ldots\ldots : k_n, \\ p_1''' : p_2''' : p_3''' : \ldots\ldots p_n''' = l_1 : l_2 : l_3 : \ldots\ldots : l_n \end{array} \right\} \qquad 10)$$

Si osservi che le aree specifiche f_r delle facce σ_r sono multipli dell'area specifica unitaria f_o, e che perciò le proiezioni f_r', f_r'', f_r''' sono multiple rispettivamente delle aree f_o', f_o'', f_o'''; vale a dire gli indici h_r, k_r, l_r sono interi e primi fra loro. Da qui emerge la ***legge di Hauy*** sulla ***razionalità degli indici semplici***, la quale si può enunciare così:

Gli indici delle facce sono razionali. I componenti principali degli accrescimenti perpendicolari alle facce di un cristallo sono proporzionali direttamente ai loro rispettivi indici milleriani.

Una figura del cristallo soddisfacente alla legge di Hauy è una *figura normale*. Essa corrisponde all'equilibrio stabile di contatto fra cristallo e fase amorfa.

La legge di Curie e la legge di Hauy hanno lo stesso contenuto; quella si riferisce a un orientamento qualsiasi del cristallo, questa a un orientamento determinato dalle facce fondamentali e dalla faccia unitaria, aventi le costanti capillari più piccole.

14. FACCE VICINALI - POLIEDRIA DELLE FACCE - ASSOCIAZIONE. — Ogni *figura* del cristallo che non soddisfa alle condizioni determinate dalla legge di Curie o dalla legge di Hauy, è *anormale*. La più importante anormalità nella figura dei cristalli e alla quale molte si possono ricondurre, è questa, che facce a indici grandi si sostituiscono a quelle aventi indici semplici, queste ultime rimanendo rudimentali durante l'accrescimento del cristallo o affatto escluse dalle figure di esso.

Siffatte facce si chiamano *vicinali*, essendo esse vicine a quelle aventi la costante capillare piccola. Una siffatta anormalità nell'accrescimento dei cristalli è importantissima, perchè dall'insieme delle facce vicinali, osservate in un solo cristallo o in più, si deducono assai spesso e facilmente le posizioni delle facce a indici semplici, le quali ultime sono tanto rare, quanto all'incontro sono frequenti le anormalità nell'accrescimento dei cristalli.

Arcangelo Scacchi nell'indicare questo fenomeno con *poliedria delle facce* ha voluto precisare in quale rapporto di posizione stieno le facce vicinali intorno alle vere facce della figura normale.

Esempi: fluorite, calcite, halite, ecc.

Le cause determinanti una anormalità, ossia l'uscita di un cristallo dalla legge di Curie o di Hauy, possono essere molteplici. Certo è che un cristallo in contatto con fase amorfa quando si trovi in equilibrio instabile, non può seguire le dette leggi. La cristallizzazione dopo un brusco raffreddamento, o in uno stato di soprafusione o di soprasaturazione, ecc., (**101**) dà luogo molto probabilmente a cristalli anormali.

Cristalli con accrescimento anormale sono instabili, essendo la loro tensione superficiale superiore alla minima. Essi possono accostarsi alla loro figura normale o con un successivo accrescimento, ovvero *associandosi* (**26**) insieme nella faccia o nella zona anormale; infatti col ricoprimento di essa, zona o faccia, questa si sopprime in tutto o in parte, e la tensione superficiale totale diminuisce. In conclusione l'equilibrio stabile dei cristalli è la ragione della legge di Curie o di Hauy. L'anormalità di essi è la ragione della loro associazione, o viceversa.

15. FORME CRISTALLINE. — Il cristallo solido non è semplicemente un poliedro geometrico di data figura; esso è principalmente un corpo fisico, e come tale riveste l'abito suo proprio in rapporto con la sua natura fisica, con la sostanza di cui è costituito e con la sua struttura, (**16**) come d'altronde risulta dal modo di accrescimento in ambiente riversibile.

In tutti i cristalli si osserva bene il carattere specifico di ogni faccia, talchè è sorta la necessità di associare insieme faccia del cristallo col suo *carattere fisico* (**37**), e riconoscere e individuare quella da questo. Lo studio sulla struttura dei cristalli ci insegna precisamente che le facce non possono tutte essere le stesse; la densità superficiale e la costante capillare, causa del diverso accrescimento, non possono che confermare lo stesso risultato.

L'esperienza insegna a sua volta che talune facce sono liscie, lucenti, speculari, altre torbide, appannate, opache, altre ancora rigate, striate, tubercolate e via dicendo; e basta talvolta un fascio di raggi luminosi paralleli riflessi da dette facce, perchè ne risalga il *rilievo* (**37**, **81**), ne splendano i più piccoli accidenti, ne rifulgano le più recondite regolarità e bellezze.

Ma se è un dato acquisito dell'esperienza e della teoria che ogni faccia ha il suo carattere proprio, è altresì vero che due o più facce del cristallo hanno lo stesso carattere fisico.

L'insieme di tutte le facce in un cristallo dotate dello stesso carattere fisico si chiama « forma cristallina » (37).

Si comprende che tutte le facce di una forma hanno la stessa costante capillare epperò lo stesso sviluppo; esse devono pure avere gli stessi indici salvo l'ordine e il segno. Si costruisce il simbolo di una forma scrivendo i tre indici in parentesi { }. Così p. e. una forma avente le quattro facce (hkl), $(\bar{h}kl)$, $(h\bar{k}l)$ e $(\bar{h}\bar{k}l)$ ha per simbolo $\{hkl.\}$ Due facce opposte dello stesso carattere fisico costituiscono una forma, il *pinacoide*. Ci sono cristalli formati unicamente da pinacoidi. Due facce e non più, non parallele, sono uno *sfenoide* o un *doma*. Se tre, quattro, sei, otto, ecc., facce eguali sono parallele a uno spigolo, la loro forma è un *prisma*, trigono, tetragono, esagono, ottagono, ecc. Vi sono forme cristalline di 3, 6, 8, 12, 24 e persino 48 facce non parallele a uno spigolo.

Si estende per analogia il nome di forma anche a una sola faccia, il *pedio*, quando non esiste e non ve ne può essere una seconda ad essa eguale.

Ci sono cristalli limitati da tanti pedi quante sono le facce. Siffatti cristalli sono *asimmetrici*.

Tutti gli altri cristalli godono di qualche grado di *simmetria*.

16. ESPERIENZE SULLA STRUTTURA DEI CRISTALLI. — Le quantità fisiche direttive determinanti lo stato anisotropo della materia, epperò lo stato cristallino, insegnano che la materia discreta deve avere un determinato ordinamento, il quale si chiama struttura.

La struttura dei cristalli risale a Hauy; quel fisico e mineralogista eminente intravide che fra la legge della razionalità degli indici semplici, le proprietà fisiche e la struttura vi doveva essere un nesso intimo. La struttura ideata da Hauy fu perfezionata da Bravais, Mallard, Delafosse, ecc., in un senso, da Sohncke, Wiener, Schoenflies, Fedorow, Barlow, ecc., in un altro. Anzi Fedorow prima e Schoenflies poi vennero alla conclusione che solamente 230 strutture diverse sono possibili nei cristalli (96). Ma di fronte a questi studi teorici si richiedeva una conferma sperimentale.

Vari tentativi furono fatti per stabilire la posizione delle molecole, degli atomi, dei loro gruppi o dei loro centri di equilibrio. Il microscopio con le radiazioni visibili si dimostrò insufficiente a talè oggetto, perchè le molecole o gli atomi sono troppo piccoli per rispetto alla grandezza d'onda, sia pure dell'estremo violetto; infatti gli atomi si valutano dell'ordine 10^{-8} cm., la minor lunghezza d'onda visibile 10^{-5} cm.; di guisa che quando gli atomi sono colpiti da onde luminose subiscono continue perturbazioni, che impediscono la produzione di immagini nette nel campo del microscopio.

L'ultramicroscopio ha bensì svelato che i colloidi sono costituiti da molecole sospese nel solvente. Siffatte esperienze sono riuscite e riescono quando le particelle costituenti il mezzo siano relativamente distanti fra loro, e la loro grandezza non sia sotto 10^{-7} cm.; ma fino ad ora hanno avuto esito negativo nella ricerca dei cristalli.

Ma dopo che H. Haga, C. H. Wind e B. Walter con esperienze proseguite dal 1899 al 1902 riuscirono a provare la natura ondulatoria dei raggi Roentgen, e con la diffrazione e dispersione ne va-

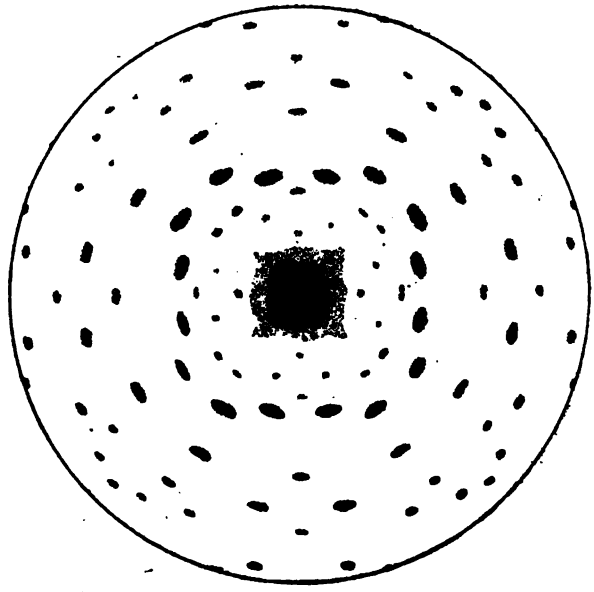


Fig. 13.

lutarono la lunghezza d'onda, dell'ordine 10^{-8} cm. (41), le ricerche sulla struttura dei cristalli furono riprese. M. Laue nel 1912 fece il primo tentativo nel senso di avere spettri d'interferenza con raggi Roentgen attraverso o su lamine di cristalli; Friedrich e Knipping ne confermarono la teoria, facendo osservazioni su lamine di Blenda (Zn S) ed estendendole a cristalli di diamante (C), salgemma (Na Cl), ecc. Appresso vengono i lavori importanti sullo stesso soggetto di W. H. Bragg e W. L. Bragg (1913).

Bisogna figurarsi che una lamina sottile di Blenda, p. e. tagliata parallelamente a una faccia dell'esaedro, sia formata da reticolati paralleli sovrapposti, ciascuno dei quali può dare uno spettro di

diffrazione, quando sia attraversato o colpito da vibrazioni piccolissime, come sono appunto quelle dei raggi X. Ondulazioni più grandi prospettano naturalmente una lamina cristallina come un mezzo continuo.

I raggi Roentgen illuminando un primo reticolato della lamina di Blenda, con la dispersione e interferenza generano uno spettro punteggiato di chiari e scuri, poi un secondo, un terzo, un quarto e via dicendo. Il risultato finale, fissabile sulla lastra fotografica, dovrà essere una sovrapposizione di spettri punteggiati, consistente essa medesima di chiari e oscuri in corrispondenza alla posizione degli atomi, delle molecole o dei gruppi di essi.

La fig. 13 ne dà la riproduzione fotografica sopra una lamina dell'esaedro, come era stata preveduta dalla teoria.

Analoghi risultati si ottennero dal berillo, salgemma, dalla fluorina, pirite, dal diamante, ecc.

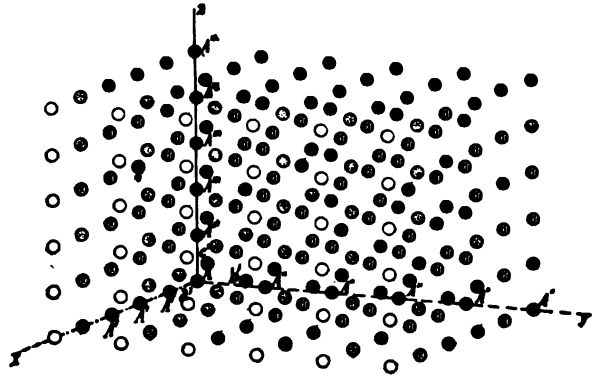


Fig. 14.

Per mezzo del reticolato riprodotto in fotografia si riesce a calcolare la distanza minima fra le molecole e gli atomi, che per la blenda è dell'ordine 0.4×10^{-4} cm.

Lamine di salgemma tagliate parallelamente a facce dell'ottaedro, illuminate da raggi Roentgen, hanno inoltre dimostrato che lo spettro derivante dagli atomi del sodio (Na) è differente da quello generato dagli atomi del cloro (Cl), stante la diversa dispersione e riflessione selettiva degli uni e degli altri.

In base a queste esperienze Laue concluse:

La struttura di un cristallo consiste di un numero finito di intrecciati identici, o sistemi punteggiati, compenetrantisi parallelamente, ciascuno dei quali è sede di atomi rispettivamente eguali (96).

La teoria si era in gran parte avvicinata a questi risultati sperimentali.

Nella fig. 14 è riprodotto uno di questi intrecciati ideali nello spazio, nei nodi del quale sono collocati i centri di equilibrio di atomi eguali. Ogni atomo corrisponde a un reticolato identico; e la compenetrazione parallela di tutti i reticolati, così ottenuti, dà un'immagine di ciò che deve essere la struttura cristallina.

Mentre nei gas, nelle soluzioni, nei liquidi e negli stati amorfi l'individuo è la molecola, nei cristalli è l'atomo, poichè la distanza fra atomi eguali o no è la stessa. La molecola si dissocia dalla compagine cristallina allora soltanto nei cristalli, quando questi si dissolvono, ossia passano allo stato amorfo.

Hauy ammetteva che ogni costituzione chimica corrispondesse a un solo modo di cristallizzare con caratteri fisici unici. Queste antiche idee di Hauy, scosse dal fenomeno del *polimorfismo* (97) rivivono ora con le recenti ricerche di Laue e dei due Bragg, posto il principio che il carattere chimico di uno stato cristallino da due fattori è determinato, struttura cristallina e molecola nello stato amorfo.

17. RELAZIONI FRA SPIGOLI, FACCE E ZONE. — Esaminiamo che relazioni ci sono tra gli indici di una faccia e quelli di uno spigolo, nel caso che entrambi abbiano la stessa giacitura.

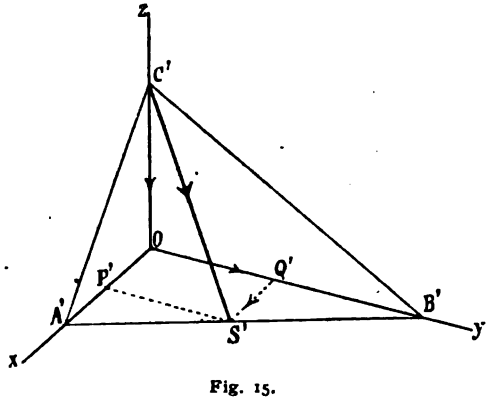


Fig. 15.

La faccia data sia $A'B'C'$ (fig. 15) con i parametri

$$OA' = a' \quad , \quad OB' = b' \quad , \quad OC' = c';$$

lo spigolo dato sia $C'S'$ con le proiezioni oblique del segmento $C'S'$

$$OP' = \xi', \qquad OQ' = \eta', \qquad OC' = \zeta'$$

coi rispettivi segni indicati dalle frecce, ξ' e η' positivi, ζ' negativo.

Dai due triangoli simili $A'OB'$ e $S'Q'B'$ si ha la seguente relazione:

$$a' : \xi' = b' : b' - \eta'$$

e quindi

$$\frac{\xi'}{a'} + \frac{\eta'}{b'} = 1.$$

Aggiungendo a questa eguaglianza l'identità $\frac{\zeta'}{c'} = -1$ si ha

$$\frac{\xi'}{a'} + \frac{\eta'}{b'} + \frac{\zeta'}{c'} = 0,$$

che può essere scritto così:

$$\frac{a}{a'}\frac{\xi'}{a} + \frac{b}{b'}\frac{\eta'}{b} + \frac{c}{c'}\frac{\zeta'}{c} = 0;$$

per le 5) e 6) risulta infine:

$$hm + kn + lp = 0 \qquad 11)$$

essendo hkl gli indici della faccia, mnp dello spigolo con la stessa giacitura.

Esempio. — La faccia data (123) contiene lo spigolo [$\bar{2}74$], perchè

$$1 \times \bar{2} + 2 \times 7 + 3 \times 4 = -2 + 14 - 12 = 0.$$

Come il simbolo [mnp] definisce la posizione di uno spigolo, così individua precisamente una zona, l'insieme di più facce parallele al detto spigolo.

Sono date due facce $(h_1 k_1 l_1)$ e $(h_2 k_2 l_2)$, si domanda il simbolo [mnp] del loro spigolo comune.

Per risolvere questo semplicissimo problema avremo da applicare la 11) all'una e all'altra faccia:

$$h_1 m + k_1 n + l_1 p = 0,$$
$$h_2 m + k_2 n + l_2 p = 0;$$

dalle quali si ricava:

$$m : n : p = k_2 l_1 - k_1 l_2 : l_2 h_1 - l_1 h_2 : h_2 k_1 - h_1 k_2 \qquad 12)$$

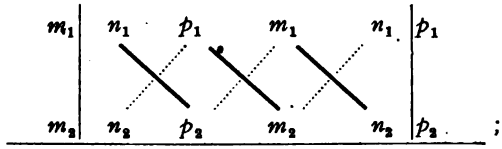
L'inverso problema è analogo: sono date due zone $[m_1 n_1 p_1]$, $[m_2 n_2 p_2]$, si domanda la loro faccia comune (hkl). Scriveremo medesimamente la relazione 11) applicata all'una e all'altra zona:

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = 0,$$
$$hm_2 + kn_2 + lp_2 = 0;$$

dalle quali si ha:

$$h : k : l = n_2 p_1 - n_1 p_2 : p_2 m_1 - p_1 m_2 : m_2 n_1 - m_1 n_2 \qquad 13)$$

Poichè le due relazioni 12) e 13) sono di uso corrente, si è pensato di ricavarle da uno schema, che si ritiene a mente con facilità. Lo schema è



vale a dire si scrivono due volte gli indici in fila l'una sotto l'altra; si sopprimono la prima e l'ultima colonna e con i quattro indici, sopra e sotto, rimasti, si fanno le moltiplicazioni in croce e si formano i binomi

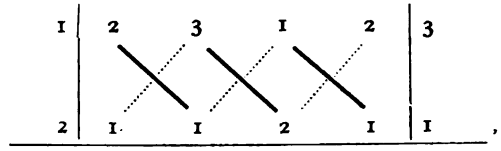
$$n_1 p_2 - n_2 p_1 \quad , \quad p_1 m_2 - p_2 m_1 \quad , \quad m_1 n_2 - m_2 n_1,$$

che sono precisamente proporzionali ai rispettivi indici h, k, l della faccia comune alle due zone.

Esempio. — Le due facce date siano

$$(123) \text{ e } (211).$$

Lo schema da esse derivante è



dal quale risultano i binomi:

$$2 \times 1 - 1 \times 3 \quad , \quad 3 \times 2 - 1 \times 1 \quad , \quad 1 \times 1 - 2 \times 2$$

ossia

$$2 - 3 \quad , \quad 6 - 1 \quad , \quad 1 - 4.$$

Gli indici cercati sono perciò nei rapporti

$$1 : \bar{5} : 3 \ ,$$

e lo spigolo o zona comune alle due facce date ha per simbolo $[1\ \bar{5}\ 3]$.

Le relazioni fra spigoli o zone e facce ci insegnano che se gli indici di due facce sono razionali, lo devono essere anche quelli della loro zona comune e viceversa (12).

LETTERATURA AI CAPITOLI I E II.

A. BRAVAIS, *Études cristallographiques*. Mémoire sur les systèmes formés par des points etc. Paris, 1866.

C. E. FEDEROW, *Symmetrie der regelmässigen Systeme der Fiyuren*. Leipzig, 1890.

W. BARLOW, *A theory of the connection between the cristalform and the atom composition of chemical componends*. « Chem.-News », vol. 53, 1886, **3**. **16**.

L. WULFF, *Ueber die regelmässigen Punktsysteme*. « Z. f. K. », XIII, 503.

P. CURIE, *Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs diverses faces*. « Bull. soc. min. franç. », 1885, 8. 145.

H. HILTON, *Mathematical crystallography*. London, 1903.

G. FRIEDEL, *Etudes sur la loi de Bravais*. « Bull. soc. min. franç. », 1907, **31**. 326.

G. WULFF, *Zur Theorie des Kristallhabitus*. « Z. f. K. », **45**. 433.

— *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstumes und der Auflösung der Krystallflächen*. « Z. f. K. », 1901, 34. 449.

O. LEHMANN, *Molekularphysik*, 1889.

— *Flüssige Kristalle*. Leipzig, 1904.

Q. SELLA, *Primi elementi di cristallografia*. Torino, 1867, 1877.

G. STRÜVER, *Lezioni di cristallografia*. Roma, 1898.

R. PANEBIANCO, *Trattato di Mineralogia*. Padova, 1899.

Trattato di cristallografia morfologica. Padova 1904.

E. ARTINI, *I minerali*. Milano, 1914.

W. L. LEWIS, *A treatise on crystallography*. Cambridge, 1899.

H. A. MIERS, *Manuel pratique de Minéralogie*. Paris, 1906.

F. WALLERANT, *Les corps cristallisés mous ou liquides*. « Bull. soc. min. franç. », 1905, XXVIII, 260.

— *Recherches sur les propriétés optiques de l'oléate d'ammoniaque*. « Bull. soc. min. franç. », 1906, **29**. 301.

— *Nouvelles observations de M. Lehmann*. « Bull. soc. min. franç. », 1908. **31**. 62.

W. L. BRAGG, *Proc. Soc. Cambridge Phil.-Soc.*, 1913, Bd. 17.

W. H. e W. L. BRAGG, *Proc. Royal soc.*, 1913, Bd. 88. 428.

H. G. I. MOSELEY and C. G. DARWIN, *Phil. Mag*, 1913. Bd. 26.

W. FRIEDRICH, *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstralen und die Raumgitter der Krystalle*. « Z. f. K. » 1913, **52**. 58.

M. DE LAUE, *Die Lichtbarmachung des Raumgitters der Krystalle durch Röntgenstralen*. « Fort. d. Min. Kry. etc. » Jena, 1914. IV.

F. STÖVER, *Sur la radiographie des cristaux*. « Bull. soc. min. franç. » 1914, **37**. 76.

C. VIOLA, *Sulle leggi di Curie e di Hauy*. « R. Acc. Lincei » 1918. II.

CAPITOLO III

Goniometri e proiezioni.

18. ANGOLI E GONIOMETRI DI CONTATTO. — Per conoscere la posizione delle facce di un cristallo si ricorre d'ordinario alla posizione delle loro perpendicolari, che si possono tirare da un origine qualsiasi (fig. 16). La perpendicolare a una faccia è positiva nel senso dall'interno del cristallo all'esterno. L'angolo fra due normali positive è l'*angolo di facce*.

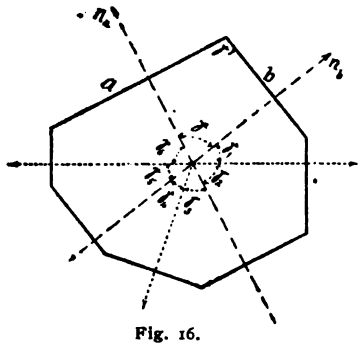


Fig. 16.

Nella fig. 16 l'angolo di facce delle due facce a e b è γ, essendo n_a la perpendicolare positiva di a, ed n_b la perpendicolare positiva di b.

L'angolo diedro di due facce a e b è l'angolo piano γ' interno, che fanno fra loro due rette a, b, tracciate nelle rispettive facce perpendicolari al loro comune spigolo. L'angolo γ' è il supplemento di γ:

$$\gamma + \gamma' = 180^\circ.$$

La somma di tutti gli angoli di facce appartenenti a una zona è 360°. Così nella fig. 16 si ha

$$\gamma + \gamma_1 \ldots\ldots + \gamma_6 = 360^\circ.$$

Gli istrumenti che misurano gli angoli si dicono *goniometri;* il primo che fu costruito da Carangeon con le indicazioni di Hauy, è quello detto di *applicazione* o di *contatto*.

Siffatto istrumento consiste di un semicircolo di ottone o d'argento *MTN* (fig. 17), diviso in gradi, portante due alidade, di cui l'una è scanalata da *u* ad *R* ad eccezione del rinforzo in *K*. Questa alidada è ferma in *R* su un regolo che fa corpo col semicircolo.

L'unione dell'alidada al regolo è ottenuta con due viti, che entrano nella scanalatura. L'altra alidada è pure scanalata, da *x* a *C*, ed è applicata sulla prima con la vite *C*. Rallentando le viti *R* e *C* si possono accorciare a piacere le parti *CG* e *CB* delle due alidade secondo il bisogno.

L'alidada *AB* non ha che un sol punto d'attacco, in *C*, centro del cerchio; ha quindi un movimento attorno questo centro, mentre

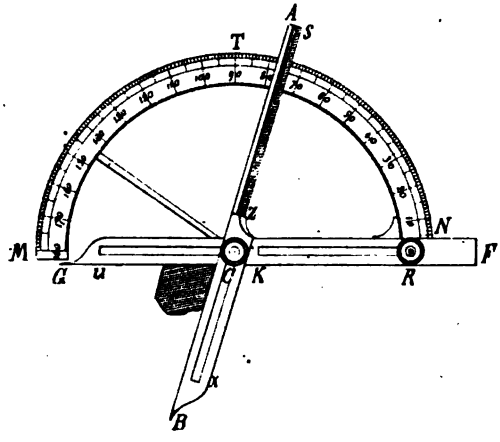


Fig. 17.

che l'alidada *GF* rimane fissa nella direzione del diametro 0°-180°. La parte *zs* dell'alidada girevole è tagliata a sghembo, il cui orlo passa esattamente per il centro *C* del cerchio, e si chiama *linea di fede*, che segna l'angolo sul circolo graduato.

Supponiamo di voler misurare l'angolo diedro fra due facce. Posto che quest'angolo è per definizione quello racchiuso da due rette contenute rispettivamente nelle due facce e perpendicolari allo spigolo comune, si disporrà l'istrumento in guisa che le porzioni *CG* e *CB* delle due alidade siano in contatto con le rispettive facce, e il loro comune piano sia perpendicolare allo spigolo. Indi si leggerà sulla circonferenza del circolo i gradi e semigradi che indicherà la linea di fede *zs*.

Il goniometro d'applicazione non è più usato che per cristalli relativamente grandi, e le cui facce non siano abbastanza lucide per

riflettere la luce; ed in generale questo istrumento è indicato per misure grossolane e rapide. La sua esattezza non è mai più di $^1/_2$ grado.

19. GONIOMETRI A RIFLESSIONE. — Per misure di precisione si ricorre al goniometro a riflessione, ideato da Wollaston (1809), indi perfezionato da Mitscherlich, Malus, Babinet e altri.

Il principio del goniometro a riflessione è così semplice, che il maneggio ne riesce relativamente facile. Rappresenti AOB (fig. 18)

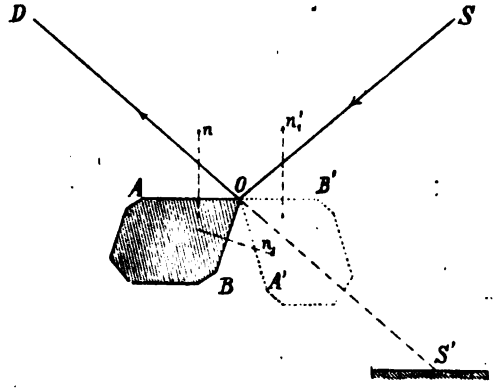


Fig. 18.

un cristallo con le facce OA e OB perpendicolari al piano del disegno, e di cui OA e OB sono le rispettive tracce, come O è la traccia dello spigolo comune.

Una sorgente luminosa situata in S invia un fascio di raggi sulla faccia OA, ove si riflette per essere raccolto dall'occhio dell'osservatore posto in D. L'osservatore vede la sorgente luminosa S nella direzione DOS', come proveniente dal punto S', che può essere una marca, o l'immagine speculare di S prodotta da uno specchio ausiliare (specchio di fede). Fissata in questo modo la visuale DS', si fa girare il cristallo attorno al suo spigolo O, finchè l'altra faccia OB si metta in OB' parallela ad OA. I raggi provenienti da S e riflessi da OB' avranno ancora la direzione di OD e concorreranno nella spia S'. L'angolo di quanto il cristallo avrà girato per assumere la posizione indicata è BOB', angolo fra le normali n e n_1, ossia l'angolo di facce.

Per avere l'angolo di facce col metodo della riflessione luminosa occorre dunque che il cristallo sia fissato all'estremità di un asse

portante nel suo centro un limbo graduato e possa essere accomodato in modo, che il suo spigolo sia parallelo all'asse di rotazione.

Nei primi goniometri a riflessione di Wollaston, Mitscherlich, ecc., l'asse di rotazione fu posto orizzontale e il limbo verticale. Poi Malus, Babinet, Fuess, ecc., disposero l'asse verticale e il limbo orizzontale con vantaggio della stabilità e sicurezza.

Il goniometro di Wollaston nella sua massima semplicità consiste di un albero orizzontale BB' (fig. 19), portato da tre viti calanti (non rappresentate nella figura) e fissato al limbo graduato LL, le cui divisioni si portano davanti al nonio NN (fig. 20). L'albero BB' (fig. 19) è cavo, e lascia passare un asse metallico AA', che può anche girare indipendentemente dall'albero. All'estremità A è applicato un gomito girevole, il quale a sua volta porta il perno PP', che slitta e ruota nel cavo F; il cristallo Cr è attaccato con cera sull'estremità P.

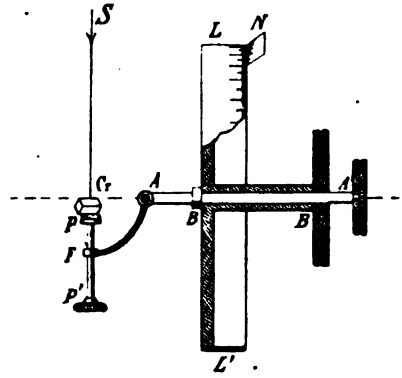


Fig. 19.

Con i due movimenti a squadro di questo porta-cristalli, lo spigolo del cristallo può essere disposto di leggeri parallelo con l'asse AA' dell'istrumento. È pure bene che lo spigolo del cristallo cada nel prolungamento dell'asse AA', che si ottiene ritirando o immergendo il perno PP' nel cavo F.

Per portare le facce del cristallo in parallelo con l'asse AA' del goniometro serve la spia S', immagine della sorgente luminosa S, prodotta per riflessione dallo specchio di fede σ. Appena una faccia del cristallo dà l'immagine s' di S in coincidenza con S', essa è parallela allo specchio di fede σ, fig. 20, posto S molto lontano. Rimane adunque di correggere lo specchio di fede σ, affinchè sia parallelo all'asse AA', ove il meccanico vi avesse lasciato qualche errore.

La correzione che deve essere fatta sullo specchio di fede σ prima di incominciare le misure, si ottiene facilmente attaccando sul portacristalli PP' un vetrino v a facce parallele. Partiamo dall'ipotesi che il vetrino v faccia con l'asse AA' l'errore ε, e nell'istante dell'osservazione sia parallelo allo specchio di fede σ (fig. 21), il che sarà avvertito appena l'immagine S' della sorgente

luminosa S prodotta dallo specchio di fede σ coincida con l'immagine s'_1 prodotta dal vetrino v, fig. 21.

Dopo una rotazione di 180° del limbo attorno all'asse AA', il vetrino v si troverà capovolto conservando pur tuttavia l'errore ε, ma dalla parte opposta. Contemporaneamente l'immagine di S prodotta dal vetrino v passerà da s'_1 a s'_2, mentre quella prodotta dallo specchio di fede σ rimarrà in S'. La distanza angolare s'_1 s'_2 è il doppio errore dell'istrumento, 2ε, che si toglierà, inclinando della metà il vetrino v e dell'altra metà lo specchio di fede σ. Per la correzione completa del goniometro bisognerà ripetere l'operazione.

Per raggiungere maggiore precisione, il *segnale* S dovrebbe

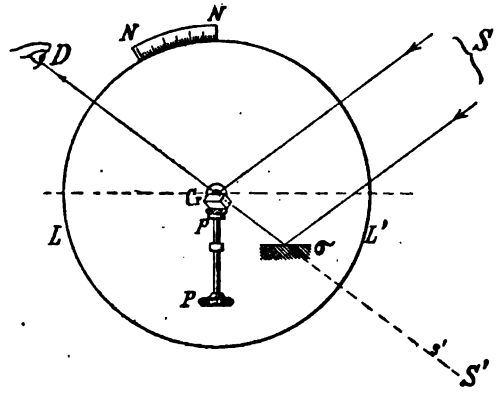


Fig. 20.

trovarsi molto lontano dal goniometro, in modo che il fascio luminoso riflesso da una faccia del cristallo fosse a raggi paralleli o quasi. Nei goniometri costruiti dopo Wollaston (1809) si raggiunse questo intento, collocando il segnale nel fuoco di una lente biconvessa. L'accessorio si chiama *collimatore*, ove il segnale è una fessura biconcava illuminata da una lampada elettrica. I goniometri sono muniti di un cannocchiale (fig. 22) che raccoglie i raggi uscenti dal collimatore e riflessi dal cristallo.

Un importante accessorio di questi goniometri è il *porta-cristalli*, fissato all'asse di rotazione, formato dall'apparecchio di centramento e da quello di aggiustamento. L'ultimo consiste di due carelli cilindrici ortogonali messi in moto da viti senza fine w_1, w_2. L'apparecchio di centramento è provveduto di due slitte rettilinee ortogonali messe in moto da viti senza fine v_1, v_2.

Per avere misure esatte è indispensabile che l'asse del collimatore e l'asse del cannocchiale siano in un piano perpendicolare all'asse di rotazione del goniometro. Per la correzione dell'istrumento e per i suoi particolari si consultino trattati speciali.

Negli ultimi 20 anni sono entrati in uso *goniometri a due assi* di rotazione, ortogonali, di Goldschmidt, Fedoroff, Czapski, ecc. Codesta disposizione ha per iscopo di portare qualsiasi faccia del cristallo in una posizione determinata, per mezzo di due rotazioni

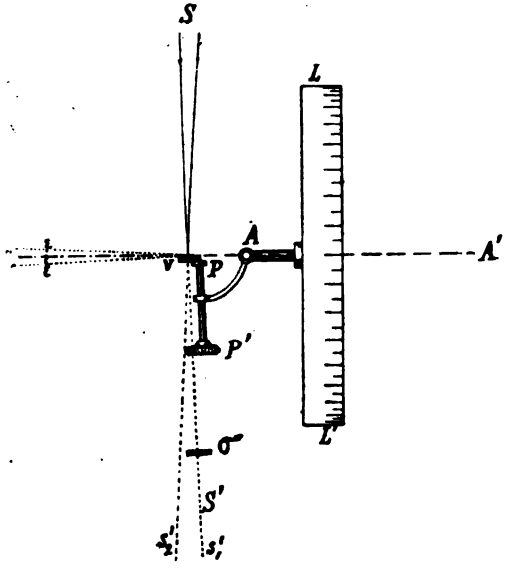


Fig. 21.

ortogonali; sicchè due angoli, *polare* e *longitudinale* la individuano. Nei goniometri a un asse di rotazione la determinazione di una faccia succede per zone, di guisa che cambiando zona si ricolloca il cristallo e lo si aggiusta.

Da queste contingenze emerge che il goniometro a due assi ha un vantaggio notevole su quello a un asse, perchè tutte le misure possono farsi senza spostare il cristallo; da qui le operazioni rapide che possono essere compiute prima che il cristallo si alteri. Nondimeno il goniometro a un asse si è mantenuto nell'uso, perchè col metodo da esso dato si conserva l'orientamento delle zone e non si perde il vero carattere del cristallo.

Per eliminare l'inconveniente dei goniometri a due assi si sono costruiti goniometri a tre assi di rotazione, mediante i quali è possibile applicare il metodo di misura dei goniometri a due assi, e quello per zone, come nei goniometri a un asse.

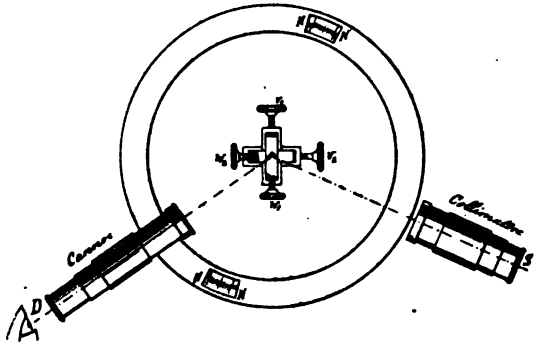


Fig. 22.

Codesti goniometri sono divenuti strumenti universali secondo l'intendimento dell'autore (C. Klein), e come tali hanno perduto l'originale pregio.

20. PROIEZIONE STEREOGRAFICA - TEOREMI. — Le proiezioni più diffuse in cristallografia sono la stereografica, prospettiva parallela, ortogonale ed obliqua.

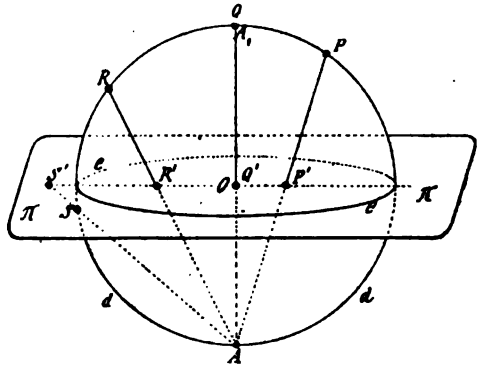


Fig. 23.

La proiezione stereografica è una proiezione centrale della sfera su un piano o *quadro*, da un'origine, o centro di omologia che trovasi sulla sfera alla massima distanza dal quadro.

Per semplicità il quadro $\pi\pi$ (fig. 23) passa per il centro della sfera; si ha il centro di omologia A ovvero A_1 conducendo il diametro perpendicolare al quadro. Condotte le visuali AP, AQ, AR, AS, ecc. ai punti P, Q, R, S...., si ha nei punti P', Q', R', S'..., incontro di dette visuali col quadro, le proiezioni stereografiche dei detti punti.

Il cerchio *ee*, incontro della sfera col quadro, coincide con la sua proiezione, e si chiama *cerchio fondamentale.*

Nella fig. 24 il quadro $\pi\pi$ è il piano del disegno, dove è tracciato il cerchio *ee*, come rappresentante della sfera, il cui centro è O. Le proiezioni P', Q', R', S'..... costruite nella fig. 23 sono riprodotte nella fig. 24, oltre le proiezioni M', N'...

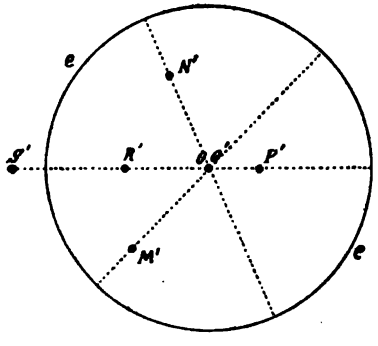


Fig. 24.

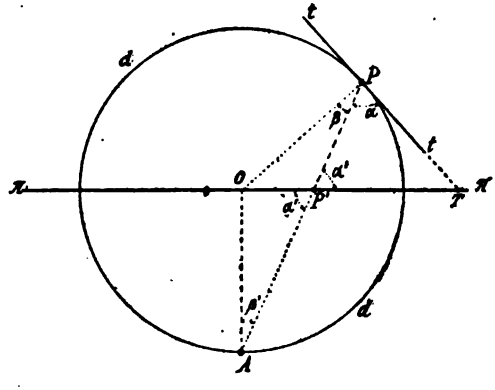


Fig. 25.

I punti della semisfera superiore (da un verso del quadro) hanno le loro proiezioni entro il circolo *ee*, quelli della semisfera inferiore (dal verso opposto del quadro) hanno le loro proiezioni fuori del detto circolo. Così tutti i punti del quadro sono immagini di tutti i punti della sfera; il circolo *ee* divide il quadro in due dominii.

Nella fig. 25 la sfera è rappresentata dal cerchio *dd* col centro in O come nella fig. 23, e il quadro dalla traccia $\pi\pi$. Il punto A è il centro di omologia P un qualsiasi punto situato sulla sfera. P', incontro della AP col quadro $\pi\pi$, è la sua proiezione. Gli angoli β e β' sono eguali, e così sono eguali gli angoli α, α', essendo tt la tangente alla sfera nel punto P. Di più si ha $PT = P'T$. Da qui segue il

1° TEOREMA. — *La visuale a un punto della sfera sega il quadro e il piano tangente nel detto punto sotto lo stesso angolo.*

Sia ancora P (fig. 26) un punto della sfera e P' la sua proiezione sul quadro $\pi\pi$; il piano tangente alla sfera in P taglia il quadro in $\tau\tau$.

Siano PT e PT' due rette giacenti nel piano tangente; l'angolo tra esse è δ; si noti che fu presa la traccia $\tau\tau$ perpendicolare al piano $PP'T$ e perciò perpendicolare a PT e $P'T$. I due triangoli PTT' e $P'TT'$ rettangoli sono eguali essendo TT' comune e $PT = P'T$. Per questa ragione è $\delta = \delta'$. Da qui segue il

2° TEOREMA. — *Due linee sulla sfera si tagliano sotto lo stesso angolo come le loro proiezioni stereografiche.*

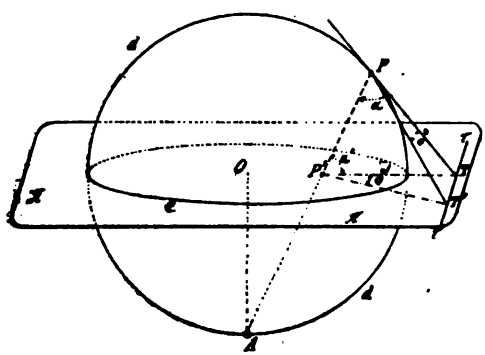


Fig. 26.

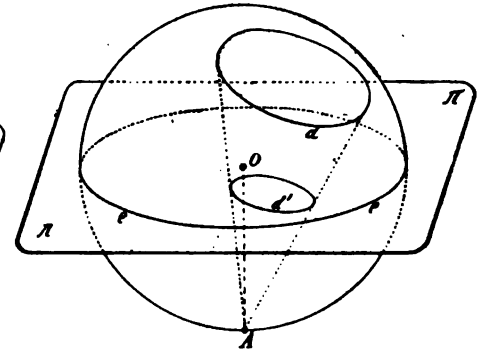


Fig. 27.

Ovvero:

Le figure sulla sfera e le loro proiezioni stereografiche sono simili nelle minime parti.

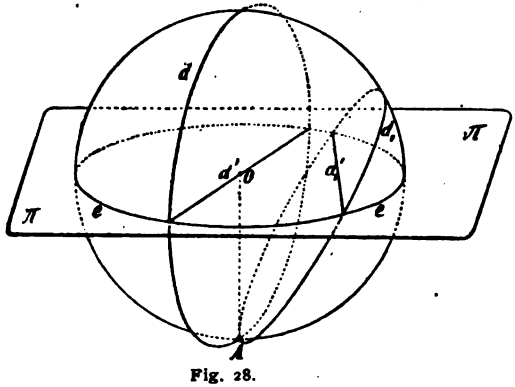


Fig. 28.

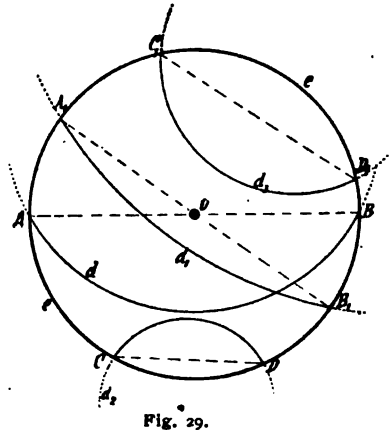


Fig. 29.

Specialmente:

Un cerchio sulla sfera ha per proiezione un cerchio (fig. 27, p. e. *d* e *d'*).

Nella fig. 28 i cerchi d, d_1..... passano per il centro di omologia A; le loro proiezioni sono rette d', d'_1... perchè le rispettive visuali giaciono in un piano.

I piani di cerchi massimi passano per il centro della sfera, e perciò toccano il cerchio fondamentale ee nei punti estremi di un diametro.

Nella fig. 29 ee è il cerchio fondamentale, d, d_1 sono cerchi massimi in proiezione, d_2, d_3 cerchi minori.

Poli di un cerchio minore o massimo sono i due punti sulla sfera, che distano dello stesso arco da tutti i punti di esso, minore o massimo; si ottengono innalzando il diametro perpendicolare al piano contenente il cerchio dato. Le estremità del diametro sono i poli cercati.

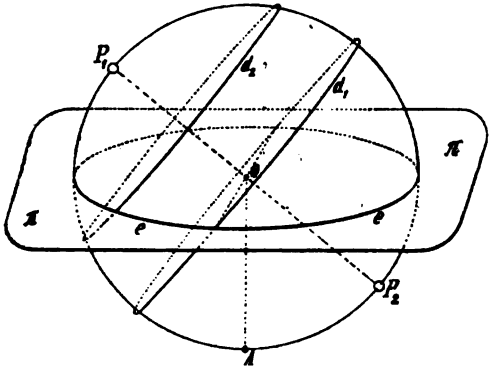


Fig. 30.

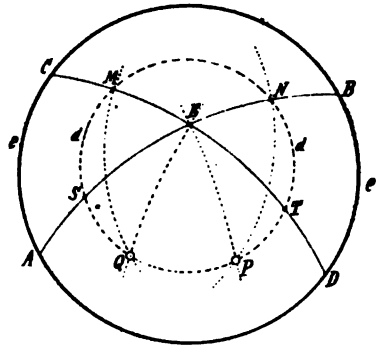


Fig. 31.

Nella fig. 30, P_1 e P_2 sono i poli dei cerchi d_1, d_2...

Per contro il cerchio massimo d_1 è il cerchio polare dei punti P_1 e P_2.

Siano ee (fig. 31) il cerchio fondamentale, AB e CD due cerchi massimi con i rispettivi poli P e Q. Si conduce per P e Q un qualsiasi cerchio minore dd o massimo, che sega i cerchi massimi dati nei punti M, N, S, T.

Nei due triangoli sferici QEM e PEN si ha $QM = QE = PN = PE = 90°$, perciò gli archi sul cerchio minore sottesi agli stessi o corde sono eguali

$$\text{arco } MSQ = \text{arco } NTP;$$

aggiungendovi il comune arco PQ, si ha

$$\text{arco } MSQP = \text{arco } NTPQ.$$

Si ripete ancora che gli angoli sottesi agli stessi archi sono eguali, ossia $MP = NQ$ e $\sphericalangle MEP = \sphericalangle NEQ$, e per conseguenza i triangoli rispettivi sono eguali $\Delta MEP = \Delta NEQ$ e perciò $ME = NE$; analogamente $ET = ES$ e $MT = NS$. Da qui segue il

3° TEOREMA. — *Ogni cerchio minore o massimo che passa per i poli di due cerchi massimi, sega su questi archi eguali.*

Siano ancora *ee* il cerchio fondamentale e *AB*, *CD* due cerchi massimi (fig. 32). Si traccia un cerchio minore *dd* tale che seghi i due cerchi massimi ad angolo retto in *M*, *N*, *S*, *T*. Essendo perciò isosceli i triangoli

MES, *NET*, *SET*, *MEN*,

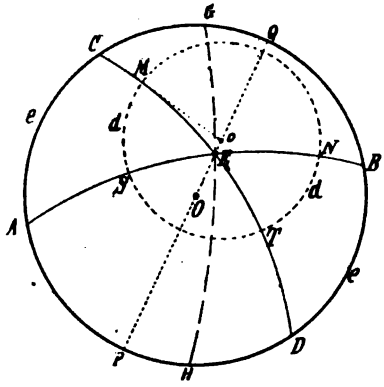


Fig. 32.

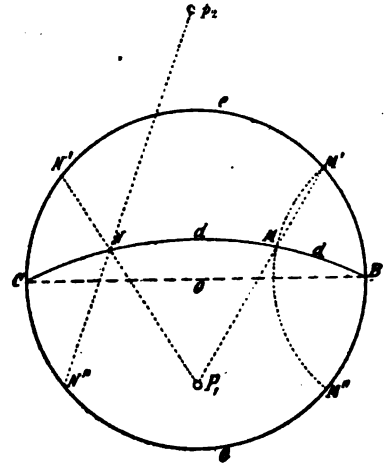


Fig. 33.

ne viene che gli archi

EM, *EN*, *ES*, *ET*

sono eguali. Da qui segue il

4° TEOREMA. — *Ogni cerchio, minore o massimo, che seghi ad angolo retto due cerchi massimi, taglia su questi archi eguali.* Ogni altro cerchio massimo passante per *E* taglia il cerchio minore *dd* ad angolo retto: p. e. i cerchi *GH*, *PQ*, ecc.

Poichè i due cerchi massimi *AB* e *CD* (fig. 32) segano ad angolo retto il cerchio minore *dd*, i loro punti d'incontro sono i poli del cerchio minore; *E* nella fig. 32. È facile costruire un cerchio minore, che seghi due cerchi massimi ad angolo retto e passi per un punto *M*;

infatti il suo centro *o* si trova nell'intersezione del diametro *EO* e della tangente in *M* al cerchio massimo.

Sia ancora *ee* (fig. 33) il cerchio fondamentale, e *dd* un cerchio massimo dato. Il polo del primo cerchio è il centro di omologia non rappresentabile sul quadro, i poli del secondo siano P_1 e P_2. Una qualsiasi retta condotta per P_1 o per P_2 è un cerchio contenente il centro di omologia. $N' P_1$ è dunque un cerchio minore contenente i poli di due cerchi massimi *ee*, *dd*, e sega perciò su questi archi eguali (3° teorema). Si ha cioè:

$$\text{arc } CN = \text{arc } CN', \qquad \text{arc } CN = \text{arc } CN''.$$

Volendo dunque conoscere la vera grandezza di un arco *CN*, di cui è data la proiezione sul cerchio massimo *CdB*, lo si trasporta sul cerchio fondamentale dai poli P_1 o P_2.

Si ha ancora:

$$\sphericalangle BM = \sphericalangle BM',$$

e perciò il cerchio minore condotto per *M* ed *M'* sega i cerchi massimi *ee* e *dd* ad angolo retto, e allora

$$\sphericalangle BM'' = \sphericalangle BM.$$

Da qui viene che se il cerchio massimo *dd* ruotasse attorno al diametro *CB*, uno dei suoi punti, p. e. il punto *M*, percorrerebbe il cerchio minore *M' MM''*.

I teoremi 3° e 4° facilitano la risoluzione di diversi problemi.

21. PROBLEMI DI PROIEZIONE STEREOGRAFICA. — 1° *È dato un cerchio massimo, trovare i suoi poli.*

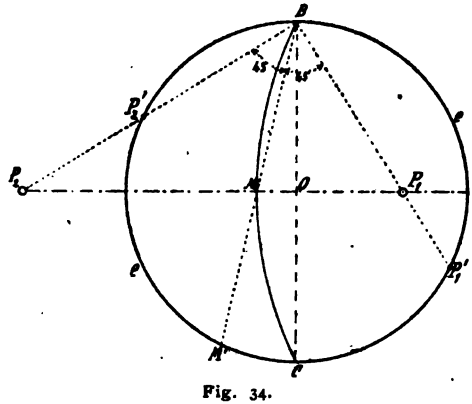


Fig. 34.

Il cerchio massimo dato sia *CMB* (fig. 34).

Si tiri il diametro *BC*, e su di esso il diametro perpendicolare

OM, il quale figura da cerchio massimo i cui poli sono B e C. Su quest'ultimo si deve portare l'angolo di 90° a partire da M per avere i poli P_1 e P_2. Si trasporta M in M' dal polo B, e quindi si porta l'angolo di 90° sul cerchio massimo ee a partire da M'. I due punti così ottenuti P'_1 e P'_2 si trasportano dal polo B in

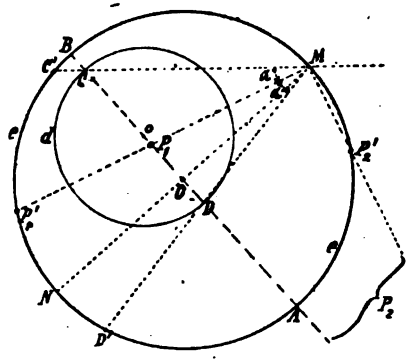


Fig. 35.

P_1 e P_2, che perciò saranno i poli cercati del cerchio massimo dato BMC. Dalla costruzione risulta che $\sphericalangle P_1 BP_2 = 90°$ e $\sphericalangle P_1 BM = \sphericalangle MBP_2 = 45°$.

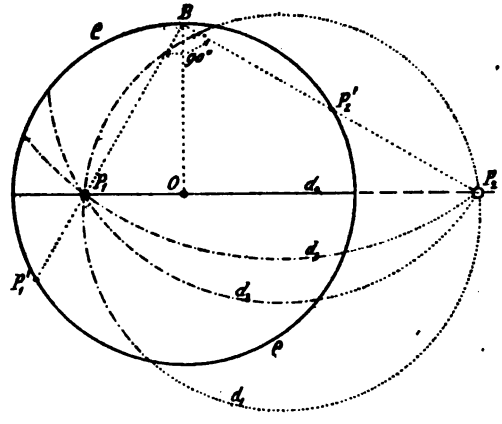


Fig. 36.

2° *È dato un cerchio minore, trovare i suoi poli.*

Il cerchio fondamentale è ee col centro O, e il cerchio minore dato è d col centro o (fig. 35).

Si tira il diametro $AOoB$, e su di esso perpendicolare il dia-

metro MON. Essendo AB un cerchio massimo, M ed N sono i suoi poli. Trasportando da M l'arco CD in $C'D'$, si ha qui la vera grandezza di esso (arc. $D'C' = \text{arc } DC$). Il punto di mezzo dell'arco $C'D'$ è P'_1, ovvero P'_2; perciò P_1 e P_2 sono i poli cercati. Si noti che P_1M e P_2M dividono per metà l'angolo compreso tra CM e DM e la costruzione con ciò è facilitata.

3° *È dato un polo* P_1 (fig. 36); *costruire il suo opposto* P_2 *e i cerchi massimi passanti per* P_1.

Si tiri la P_1O, che è la proiezione di un cerchio massimo; uno dei suoi poli è B, essendo OB perpendicolare a OP_1. Dal polo B si trasporti P_1 in P_1' sul cerchio fondamentale ee; l'opposto di

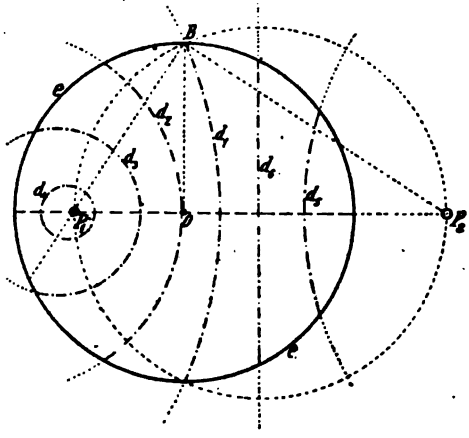


Fig. 37.

P_1' è P_2'. Si fa quindi l'inverso, dallo stesso polo B, si trasporta P_2' in P_2, che è il polo cercato. Tutti i cerchi che passano per P_1 e P_2 sono massimi. Nella fig. 36 i vari cerchi massimi per P_1 sono d_1, d_2, d_3, d_4...

4° *Dato un polo, costruire i cerchi polari corrispondenti minori e massimo.*

Il polo dato è P_1 (fig. 37), ee il cerchio fondamentale col centro in O.

Si tiri P_1O e la perpendicolare OB; B è uno dei due poli del cerchio massimo P_1O; quindi si determina il secondo polo P_2 opposto a P_1 procedendo come nel 3° problema. Tutti i cerchi polari di P_1 e P_2 minori e massimo segano il cerchio massimo P_1P_2 ad angolo retto, e così pure il cerchio massimo P_1BP_2. Si hanno i centri dei cerchi minori e massimo richiesti con la costruzione indicata nel 4° teorema.

Nella fig. 37 i cerchi minori polari di P_1 sono d_2, d_3, d_4, d_6, d_5, uno dei quali, d_6, passa per il centro di omologia.

Il cerchio polare d_1 è massimo.

Col sussidio del 4° teorema si risolve il seguente problema:

5°. *Dati due poli qualsiasi P e Q* (fig. 38), *trovare un terzo polo X tale, che gli archi XP e XQ siano dati.*

Per semplicità i due poli dati P, Q, si trovino sul cerchio fondamentale *ee*; gli angoli dati siano PM, QN.

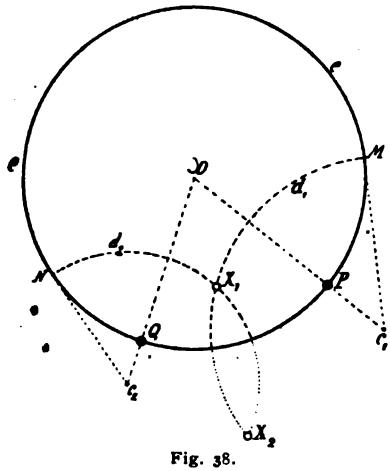


Fig. 38.

Si tiri la tangente in M al cerchio fondamentale; essa incontra il raggio OP nel punto c_1, che è il centro del cerchio passante per M, cerchio minore polare di P, i cui punti distano da P dell'angolo dato $PM = XP$. Si tiri anche la tangente in N al cerchio fondamentale *ee*, che incontra il raggio OQ nel punto c_2, centro del cerchio passante per N. Tutti i punti di questo cerchio minore distano da Q dell'angolo dato $QN = XQ$, ed è un polare di Q. I due cerchi minori d_1 e d_2 si incontrano nei punti cercati.

Le soluzioni sono due X_1 e X_2 se $PQ < PM + QN$. La soluzione è unica se $PQ = PM + QN$.

Il problema non ammette soluzioni se $PQ > PM + QN$.

22. PROIEZIONE STEREOGRAFICA DEI CRISTALLI. — La posizione di una faccia può essere data dalla sua normale, che si fa passare pel centro della sfera fondamentale, ed essa è fissata dal suo polo, incontro di essa con la sfera fondamentale. Si stabilisce univocamente il problema, facendo passare per il centro della sfera la normale della faccia, e definendo *polo della faccia* l'incontro della normale positiva (18) con la sfera. Così ogni faccia ha il suo polo, che ne determina luogo e posizione, ogni faccia avendo un solo verso, il verso esterno del cristallo. Si comprende come da questa maniera di individuare la posizione e il luogo di una faccia risulti quella che si chiama la proiezione stereografica di un cristallo, ed è la proiezione dei suoi poli.

Basta un esempio per comprendere la proiezione stereografica dei cristalli.

Il cristallo che si vuol rappresentare in proiezione stereografica è un modello di anortite ($Ca\ Al_2\ Si_2\ O_8$), la cui effige è data in prospettiva parallela nella fig. 39. Le facce $T\ l\ M\ T'\ l'\ M'$, costituenti una zona, siano perpendicolari al quadro, ove giace il cerchio fondamentale. La faccia M sia a destra, M' a sinistra dell'osservatore, T ed l siano davanti.

Per avere meglio sott'occhio questa zona, che diremo verticale essendo verticalmente situata, è data nella fig. 40 la proiezione orizzontale del cristallo, sicchè le facce $M\ l\ T$, M'... appariscono rette. Le loro perpendicolari essendo sul quadro, giacciono nel piano del cerchio fondamentale, e i loro rispettivi poli in questo cerchio (fig. 41).

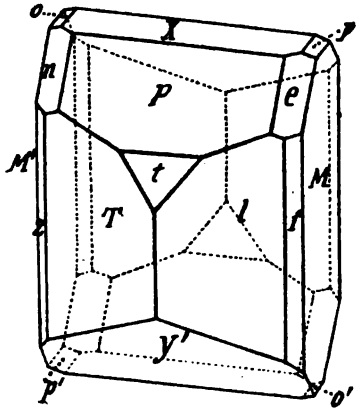


Fig. 39.

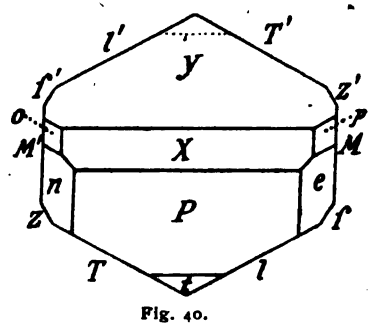


Fig. 40.

Gli angoli $Ml = 58°$, $Tl = 59° \frac{1}{2}$, $TM' = 62° \frac{1}{2}$ sono dati.

Nelle fig. 39 e 40 sono anche le facce $z\ f\ z'\ f'$, e nella fig. 41 i rispettivi poli con gli angoli dati $Mf = 29° \frac{1}{2}$ e $M'z = 31°$.

Gli angoli dati $Pl = 66°$ e $Pt = 69° \frac{1}{2}$ hanno servito per costruire il polo P applicando il 5° problema. Nello stesso modo fu costruito il polo Y con gli angoli dati $YT' = 43° \frac{1}{2}$ e $Yl' = 45° \frac{1}{2}$. Con i poli P ed Y è determinato il cerchio massimo YP, che incontra il cerchio fondamentale in a e in a'.

Si osservi nella fig. 41 che le facce a, t, P, X, Y e le loro opposte a', t', X', Y' sono in zona, come i loro poli in un cerchio massimo. Con gli angoli dati $Pt = 41° \frac{1}{2}$ e $PX = 51° \frac{1}{2}$ sono stati determinati i rispettivi poli X e t (3° teorema).

Anche le facce M, e, P, n e le loro opposte M', e', P', n' sono in zona, e i loro poli nel cerchio massimo MPM'; onde con gli an-

goli misurati $Pn = 46^{\circ}\,{}^{3}/_{4}$ e $Pe = 42^{\circ}\,1/2$ ne è risultata la posizione dei rispettivi poli *n* ed *e*.

Le facce *M*, *p*, *X*, *o* e le loro opposte *M'*, *X'*, *p'*, *o'* sono in zona, e per conseguenza ne sono determinati i poli con i rispettivi angoli $Mp = 62^{\circ}\,1/2$ e $M'o = 65^{\circ}$.

Come controllo si verificherà che i poli *l*, *e*, *p*, *Y* e i loro opposti *l'*, *e'*, *p'*, *Y'* sono in un cerchio massimo, prova sufficente che le rispettive facce sono in zona.

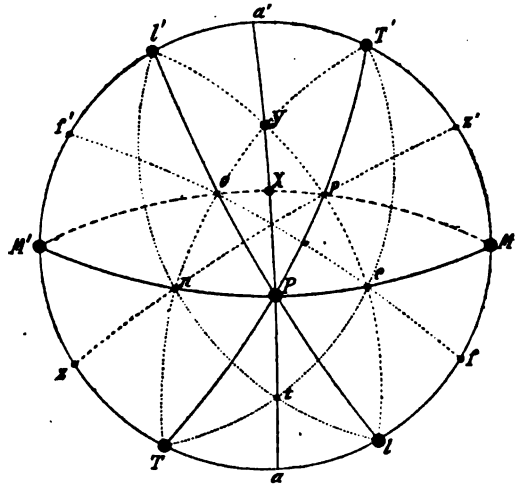


Fig. 41.

Affinchè la proiezione stereografica sia l'immagine possibilmente fedele del cristallo, i poli delle facce più sviluppate vengono segnati con punti grassi, quelle delle facce rudimentali con punti piccolissimi, e i poli delle altre facce con punti gradatamente più o meno marcati secondo il maggiore o minore sviluppo delle rispettive facce. Anche le zone più evidenti sono indicate con cerchi massimi più calcati e così via. L'incontro di due o più zone segnerà la minore o maggiore probabilità di nuove facce. Così p. e. le facce corrispondenti ai poli *a* e *a'*, che si assumono come fondamentali, sono rarissime ma non escluse nei feldispati triclini, a cui appartiene l'anortite. In ogni modo le facce più probabili sono precisamente *P*, *M*, *T*, *l*, *x*, *y*, indi *n*, *e*, *o*, *p*, ove si incontrano parecchie zone.

CAPITOLO IV

Calcoli intorno ai cristalli.

23. CALCOLO DELLE COSTANTI FONDAMENTALI. — Nella prospettiva parallela (fig. 42) sono rappresentate le facce fondamentali $a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$, con le loro opposte e gli

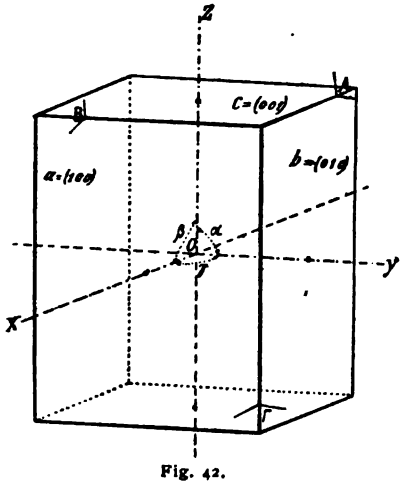


Fig. 42.

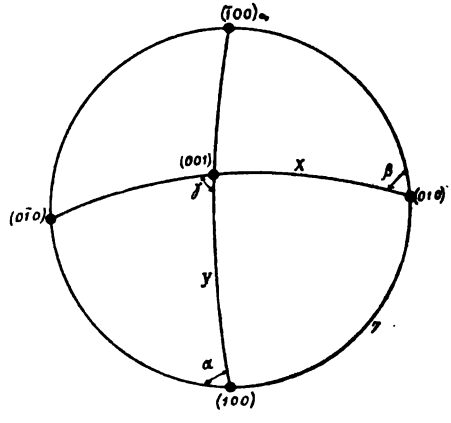


Fig. 43.

spigoli fondamentali $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$, che si assumono come *assi* di riferimento del cristallo.

Gli angoli fondamentali sono

$$\alpha = \overset{\wedge}{yz}, \quad \beta = \overset{\wedge}{zx}, \quad \gamma = \overset{\wedge}{xy}.$$

Nella próiezione stereografica (fig. 43) sono segnate le dette facce con i loro poli:

$$(100) \text{ e } (\bar{1}00),$$
$$(010) \text{ e } (0\bar{1}0),$$
$$(001).$$

e i rispettivi angoli α, β, γ.

Gli spigoli fondamentali sono individuati con i rispettivi cerchi massimi, che rappresentano anche le zone fondamentali:

$$x = [010 \,.\, 001 \,.\, 0\bar{1}0]$$
$$y = [100 \,.\, 001 \,.\, \bar{1}00]$$
$$z = [100 \,.\, 010 \,.\, \bar{1}00 \,.\, 0\bar{1}0].$$

In luogo degli angoli piani α, β, γ si sogliono dare gli angoli diedri

$$A = \overset{\wedge}{bc} = (0\bar{1}0) : (001)$$
$$B = \overset{\wedge}{ca} = (001) : (\bar{1}00)$$
$$\Gamma = \overset{\wedge}{ab} = (\bar{1}00) : (010)$$

ovvero i loro supplementi, cioè

$$A_1 = (001) : (010) \quad \text{essendo} \quad A + A_1 = 180^\circ$$
$$B_1 = (100) : (001) \quad \text{»} \quad B + B_1 = 180^\circ$$
$$\Gamma_1 = (010) : (100) \quad \text{»} \quad \Gamma + \Gamma_1 = 180^\circ$$

Il rapporto degli assi è $a : b : c$ (**12**).

a) *Calcolo degli angoli fondamentali.* — Spesso gli angoli diedri A, B, Γ sono direttamente dati dal goniometro.

Posto

$$A + B + \Gamma = 2S \tag{14}$$

si calcola:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tag}\frac{\alpha}{2} &= \sqrt{\frac{-\cos S \,.\, \cos(S-A)}{\cos(S-B) \,.\, \cos(S-\Gamma)}}, \\ \operatorname{tag}\frac{\beta}{2} &= \sqrt{\frac{-\cos S \,.\, \cos(S-B)}{\cos(S-\Gamma) \,.\, \cos(S-A)}}, \\ \operatorname{tag}\frac{\gamma}{2} &= \sqrt{\frac{-\cos S \,.\, \cos(S-\Gamma)}{\cos(S-A) \,.\, \cos S) - B)}}, \end{aligned}\right| \tag{15}$$

Esempio. — Nell'anortite del Vesuvio (fig. 39, 40 e 41) (22) furono determinati col goniometro i seguenti angoli:

$$A_1 = (001):(010) = 85°.50' \quad , \quad A = 94°.10'$$
$$B_1 = (100):(001) = 63.57 \quad , \quad B = 116.03,$$
$$\Gamma_1 = (010):(100) = 87.06 \quad , \quad \Gamma = 92.54$$

e quindi $S = \frac{1}{2}(A + B + \Gamma) = 151°.33'.30''$

$$\log\cos S = 9.944138_n$$
$$S - A = 57°.23'.30'' \quad \log\cos(S - A) = 9.731503$$
$$S - B = 35.30.30 \quad \log\cos(S - B) = 9.910641$$
$$S - \Gamma = 58.39.30 \quad \log\cos(S - \Gamma) = 9.716121$$

Da qui risulta:

$$\log\cos S \cdot \cos(S - A) = 9.675641,$$
$$\log\cos(S - B)\cos(S - \Gamma) = 9.626762,$$
$$\log\cos S \cdot \cos(S - B) = 9.854778,$$
$$\log\cos(S - \Gamma)\cos(S - A) = 9.447624,$$
$$\log\cos S \cdot \cos(S - \Gamma) = 9.660259,$$
$$\log\cos(S - A)\cos(S - B) = 9.642144.$$

Facendo le debite operazioni si ha successivamente:

$$\log \operatorname{tag}^2\frac{\alpha}{2} = 0.048879, \quad \log \operatorname{tag}\frac{\alpha}{2} = 0.024439,$$
$$\log \operatorname{tag}^2\frac{\beta}{2} = 0.407154, \quad \log \operatorname{tag}\frac{\beta}{2} = 0.203577,$$
$$\log \operatorname{tag}^2\frac{\gamma}{2} = 0.018115, \quad \log \operatorname{tag}\frac{\gamma}{2} = 0.009057.$$

Finalmente:

$$\frac{\alpha}{2} = 46°.36'.40'', \quad \text{e} \quad \alpha = 93°.13'.20'',$$
$$\frac{\beta}{2} = 57.57.45 \quad , \quad \beta = 115.55.30 \quad ,$$
$$\frac{\gamma}{2} = 45.35.50 \quad , \quad \gamma = 91.11.40 \quad .$$

Questi risultati si controllano con le note relazioni:

$$w=\frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta}=\frac{\operatorname{sen}A}{\operatorname{sen}B} \qquad \log w=0.045376,\ w=1.11014$$

$$u=\frac{\operatorname{sen}\beta}{\operatorname{sen}\gamma}=\frac{\operatorname{sen}B}{\operatorname{sen}\Gamma} \qquad \log u=9.954031,\ u=0.89956 \qquad (16$$

$$v=\frac{\operatorname{sen}\gamma}{\operatorname{sen}\alpha}=\frac{\operatorname{sen}\Gamma}{\operatorname{sen}A} \qquad \log v=0.000593,\ v=1.00137$$

che si impiegano comodamente per gli ulteriori calcoli.

b) *Calcolo del rapporto degli assi.* — Per il calcolo di

$$a:b:c$$

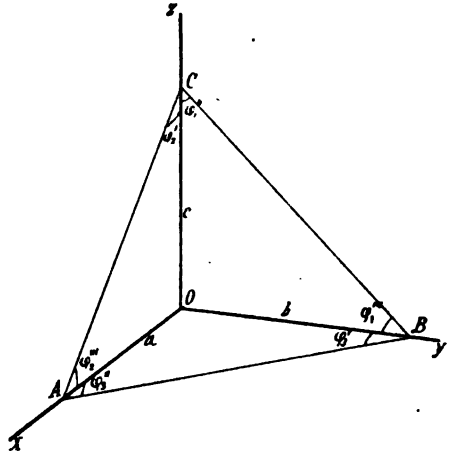


Fig. 44.

si può partire dai tre triangoli

$$AOB \qquad BOC \qquad COA \qquad \text{(fig. 44)}$$

con gli angoli piani ivi indicati. x, y, z sono gli spigoli fondamentali, ABC è la faccia unitaria, e i parametri fondamentali sono:

$$OA = a,$$
$$OB = b,$$
$$OC = c.$$

Da questi tre triangoli si ha:

$$\frac{a}{b} = \frac{\operatorname{sen} \varphi_3'}{\operatorname{sen} \varphi_3''} \qquad \frac{b}{c} = \frac{\operatorname{sen} \varphi_1''}{\operatorname{sen} \varphi_1'''} \qquad \frac{c}{a} = \frac{\operatorname{sen} \varphi_2'''}{\operatorname{esn} \varphi'_2} \qquad (17$$

In luogo degli angoli φ si possono più convenientemente sostituire gli angoli ψ, rappresentati nella proiezione stereografica della fig. 45, ossia

$$\begin{aligned} \psi_1'' &= (011):(010), & \psi_2' &= (101):(100), \\ \psi_1''' &= (011):(001), & \psi_3' &= (110):(100), \\ \psi_2''' &= (101):(001), & \psi_3'' &= (110):(010). \end{aligned}$$

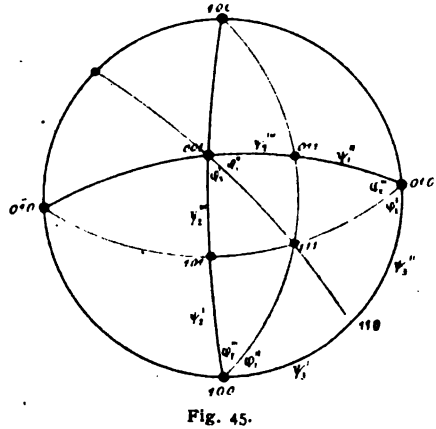


Fig. 45.

Con questa sostituzione e col riguardo delle (16, le (17 si riducono alle seguenti:

$$\frac{a}{b} = \frac{\operatorname{sen} \psi_3'}{\operatorname{sen} \psi_3''} w, \qquad \frac{b}{c} = \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} u, \qquad \frac{c}{a} = \frac{\operatorname{sen} \psi_2'''}{\operatorname{sen} \psi_2'} v. \qquad (18$$

Abbreviando si può scrivere:

$$\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'} w \ , \qquad \frac{b}{c} = \frac{b'}{c'} u \ , \qquad \frac{c}{a} = \frac{c'}{a'} v, \qquad (19$$

essendo

$$\frac{a'}{b'} = \frac{\operatorname{sen} \psi_3'}{\operatorname{sen} \psi_3''} \ , \qquad \frac{b'}{c'} = \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} \ , \qquad \frac{c'}{a'} = \frac{\operatorname{sen} \psi_2'''}{\operatorname{sen} \psi_2'} \ . \qquad (20$$

Per consuetudine si fa

$$b = 1,$$

ed allora si ha

$$a = \frac{a'}{b'} w \quad , \quad b = 1 \quad , \quad c = \frac{c'}{b'} \cdot \frac{1}{u} . \qquad (21$$

Esempio. — Nell'anortite del Vesuvio (fig. 46), già considerata, si conoscono i seguenti angoli, e quindi si calcola:

$\psi_3'' = (110) : (010) = 58^\circ.4'$ $\qquad \log \operatorname{sen} \psi_3'' = 9.928735$

$\psi_3' = (110) : (100) = 29\ .2$ $\qquad \log \operatorname{sen} \psi_3' = 9.686026$

$\Gamma_1 = (100) : (010) = 87^\circ.6'$ $\qquad \log \dfrac{a'}{b'} = \log \dfrac{\operatorname{sen} \psi_3'}{\operatorname{sen} \psi_3''} = 9.757291$

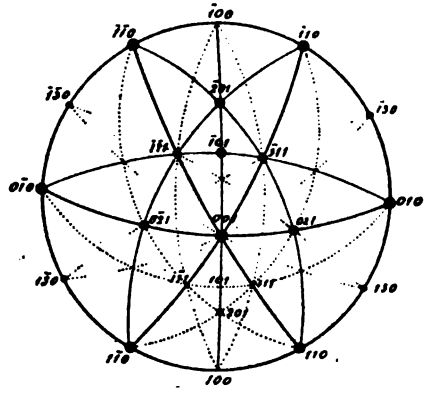


Fig. 46.

$$\log \frac{a'}{b'} = 9.757291$$

$$\log w = 0.045376$$

$$\log \frac{a}{b} = 9.802667$$

$$\log b = 0.000000$$

$$\log a = 9.802667$$

$$a = 0.6348$$

$$b = 1$$

Si conoscono nell'anortite del Vesuvio anche i seguenti angoli:

$\psi_1'' = (011) : (010) = 60^\circ.21'.33''$ $\qquad \log \operatorname{sen} \psi_1'' = 9.939091$

$\psi_1''' = (011) : (001) = 25\ .28\ .27$ $\qquad \log \operatorname{sen} \psi_1''' = 9.623574$

$A_1 = (001) : (010) = 85^\circ.50'$ $\qquad \log c \dfrac{b'}{\ } = \log \dfrac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} = 0.305517$

$$\log u = 9.954031$$

$$\log \frac{b}{c} = 0.259548$$

$b = 1$ $\qquad \log b = 0.000000$

$$\log c = 9.740452$$

$$c = 0.55008.$$

Riassumendo, le costanti dell'anortite del Vesuvio sono:

$\alpha = 93°.13'.20''$,	$A = 94°.10'$,	$a = 0.6348$,
$\beta = 115\ .55\ .30$,	$B = 116\ .03$,	$b = 1$,
$\gamma = 91\ .11\ .40$,	$\Gamma = 92\ .54$,	$c = 0.55008$.

24. CALCOLO DEGLI INDICI DAGLI ANGOLI E VICEVERSA. — Sono dati gli angoli, che determinano la posizione di una faccia; si domanda i suoi indici h, k, l (fig. 47).

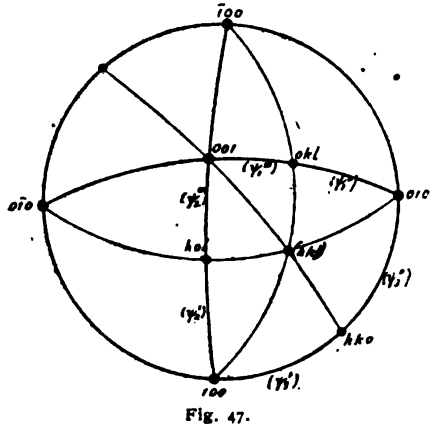


Fig. 47.

Gli angoli conosciuti a tal fine sono p. e. i seguenti:

$(hkl) : (100)$,
$(hkl) : (010)$,
$(hkl) : (001)$.

Con la risoluzione dei tre triangoli

$(hkl)\ (010)\ (001)$,
$(hkl)\ (001)\ (100)$,
$(hkl)\ (100)\ (010)$,

si ottengono gli angoli seguenti:

$(hko) : (010) = (\psi_3'')\gamma$,	$(hko) : (100) = (\psi_3')$,
$(okl) : (001) = (\psi_1''')$,	$(okl) : (010) = (\psi_1'')$,
$(hol) : (100) = (\psi_2')$,	$(hol) : (001) = (\psi_2''')$.

Indichiamo con a_1, b_1, c_1 i parametri della faccia data; in luogo delle 18) avremo le seguenti:

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')}\, w, \qquad \frac{b_1}{c_1} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')}\, u, \qquad \frac{c_1}{a_1} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_2''')}{\operatorname{sen}(\psi_1')}\, v. \tag{22}$$

I coefficienti w, u, v sono propri del cristallo e si utilizzano per il calcolo di tutte le facce. Essi sono dati dalle 16)

$$w = \frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta} = \frac{\operatorname{sen} A}{\operatorname{sen} B}, \qquad u = \frac{\operatorname{sen}\beta}{\operatorname{sen}\gamma} = \frac{\operatorname{sen} B}{\operatorname{sen}\Gamma},$$

$$v = \frac{\operatorname{sen}\gamma}{\operatorname{sen}\alpha} = \frac{\operatorname{sen}\Gamma}{\operatorname{sen} A}.$$

Posto questi coefficienti, si calcoleranno i rapporti:

$$\frac{a_1'}{b_1'} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')}, \qquad \frac{b_1'}{c_1'} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')}, \qquad \frac{c_1'}{a_1'} = \frac{\operatorname{sen}(\psi_2''')}{\operatorname{sen}(\psi_2')}; \tag{23}$$

ed allora si avrà:

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_1'}{b_1'}\, w, \qquad \frac{b_1}{c_1} = \frac{b_1'}{c_1'}\, u, \qquad \frac{c_1}{a_1} = \frac{c_1'}{a_1'}\, v. \tag{24}$$

Dalle 5), 18) e 22) si ottengono i rapporti degli indici:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{k} &= \frac{a}{a_1} : \frac{b}{b_1} = \frac{a'}{a_1'} : \frac{b'}{b_1'} = \frac{\operatorname{sen}\psi_3'}{\operatorname{sen}\psi_3''} : \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')} \\ \frac{k}{l} &= \frac{b}{b_1} : \frac{c}{c_1} = \frac{b'}{b_1'} : \frac{c'}{c_1'} = \frac{\operatorname{sen}\psi_1''}{\operatorname{sen}\psi_1'''} : \frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

o brevemente:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{k} &= \frac{a'}{b'} : \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')} \quad \text{ovvero} \quad \frac{h}{k} = \frac{a}{b} : \frac{\operatorname{sen}(\varphi_3')}{\operatorname{sen}(\varphi_3'')}, \\ \frac{k}{l} &= \frac{b'}{c'} : \frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')} \quad \text{»} \quad \frac{k}{l} = \frac{b}{c} : \frac{\operatorname{sen}(\varphi_1'')}{\operatorname{sen}(\varphi_1''')}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Esempio. — Una faccia x dell'anortite del Vesuvio è stata individuata dai seguenti angoli (fig. 48):

$$x : (100) = 125°.37'.30''$$
$$x : (010) = 73 .18 .40$$
$$x : (001) = 64 .26 ..$$

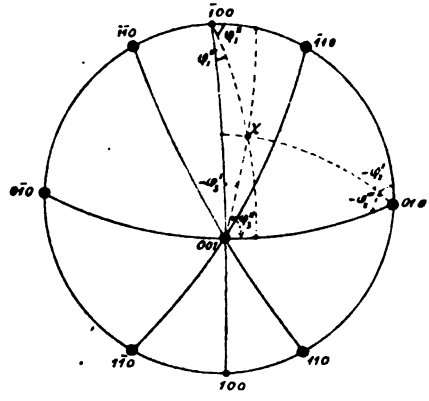


Fig. 48.

Nei triangoli sferici

x (001) (010),
x (100) (001),
x (010) (100),

si sono calcolati i seguenti angoli con le solite formole trigonometriche:

$$(\varphi_1'') = 67°.2'.20'' \quad , \quad (\varphi_1''') = 19°.44'.20''$$
$$(\varphi_2''') = -64 .32 .10 \quad , \quad (\varphi_2') = -51 .23 10$$
$$(\varphi_3') = -17 .43 \quad , \quad (\varphi_3'') = -73 .29 .40$$

Dalle tavole logaritmiche si ha:

$$\log \operatorname{sen} (\varphi_3') = 9.483316$$
$$\log \operatorname{sen} (\varphi_3'') = 9.981724$$
$$\log \frac{\operatorname{sen} (\varphi_3')}{\operatorname{sen} (\varphi_3'')} = 9.501592$$

Si sottrae dal valore

trovato a pag. 54 $\log \frac{a}{b} = 9.802667$

$$\log \frac{h}{k} = 0.301075$$
$$\frac{h}{k} = \frac{2.0002}{1.}$$

Inoltre:

$$\log \text{sen } (\varphi_1'') = 9.964133$$
$$\log \text{sen } (\varphi_1''') = 9.528575$$

$$\log \frac{\text{sen } (\varphi_1'')}{\text{sen } (\varphi_1''')} = 0.435558$$

Si sottrae dal valore

trovato a pag. 54 $\quad \log \frac{b}{c} = 0.259548$

$$\log \frac{k}{l} = 9.823990$$

$$\frac{k}{l} = 0.6668 : 1$$

ossia

$$h : k = 4.0004 : 2.0000 \quad \text{e} \quad k : l = 2.0004 : 3.0000.$$

Ciò corrisponde ai seguenti rapporti (con molta approssimazione):

$$h : k : l = 4 : 2 : 3.$$

Stante gli angoli e la posizione della faccia x, il primo indice della faccia x è negativo, e per conseguenza in definitiva si ha:

$$x = (\bar{4}\ 2\ 3)$$

Non sempre sono dati gli angoli tra le facce (011), (101) e (110) e le facce fondamentali (100), (010), (001), stante l'incertezza delle misure goniometriche o la rarità di tutte o di alcune di esse. In questo caso si fa assegnamento su facce di posizione più sicura, e da esse si calcolano le prime.

Esempio. — È data la faccia (021) dell'anortite; si domandano gli angoli, che determinano la posizione della faccia (011), i quali non si sono potuti misurare.

Gli angoli dati sono:

$$(\varphi_1'') = (021) : (010) = 43°.11'.30''$$
$$(\varphi_1''') = (021) : (001) = 42\ .38\ .30$$
$$A_1 = (010) : (001) = 85\ .50\ .$$

Dalla 2ª delle 25) si ricava:

$$\frac{2}{1} = \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} : \frac{\operatorname{sen} (\psi_1'')}{\operatorname{sen} (\psi_1''')}$$

ossia

$$2 \frac{\operatorname{sen} (\psi_1'')}{\operatorname{sen} (\psi_1''')} = \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} .$$

Risolvendo questa relazione numericamente, si ha:

$$\begin{aligned} \log 2 &= 0.301030 \\ \log \operatorname{sen} (\psi_1'') &= 9.835336 \\ & \overline{0.136366} \\ \log \operatorname{sen} (\psi_1''') &= 9.830852 \\ & \overline{} \\ \log \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} &= 0.305514; \qquad \psi_1'' + \psi_1''' = 85°.50'. \end{aligned}$$

Col metodo delle approssimazioni si ottiene:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1'' &= (011) : (010) = 60°.21'.33'' \\ \psi_1''' &= (011) : (001) = 25 .28 .27 \\ & \overline{} \\ & (010) : (001) = 85°.50'. \end{aligned}\right\} (*)$$

Questi angoli sono stati utilizzati per calcolare il rapporto $b:c$, conforme alla 2ª delle 18).

Lo stesso procedimento deve essere ora applicato alle due facce (110) e ($1\bar{1}0$) per determinare la posizione della faccia (100).

Siano dati gli angoli:

$$\begin{aligned} (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) &= 62°.26'.30'' \\ (110) : (010) &= 58 .04 \\ & \overline{} \\ (1\bar{1}0) : (110) &= 120 .30 .30 \end{aligned}$$

ossia

$$(110) : (1\bar{1}0) = 59 .29 .30$$

(*) La formola per la determinazione di ψ_1'' e ψ_1''', supposto $\psi_1'' + \psi_1''' = \psi$, non è logaritmica.

Posto infatti

$$\frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} = t, \text{ si ottiene } \operatorname{tag} \psi_1'' = \frac{t \operatorname{sen} \psi}{1 - t \cos \psi}$$

$$\operatorname{tag} \psi_1''' = \frac{\operatorname{sen} \psi}{t + \cos \psi} ,$$

che si calcolano con i logaritmi di Gauss.

Per avere la posizione di (100), bisogna calcolare gli angoli

$$(1\bar{1}0):(100)\ ,\quad (100):(010)\quad \text{e}\quad (110):(110)$$

Or dalla 1ª delle 25) risulta

$$\frac{1}{-1}=\frac{\operatorname{sen}\psi_3'}{\operatorname{sen}\psi_3''}:\frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')}\ ,$$

essendo

$$\psi_3' = (1\bar{1}0):(100)$$
$$\psi_3'' = (110):(010) = 58^\circ.4';\ \log\operatorname{sen}\psi_3'' = 9.928736$$

e

$$(\psi_3') = -(1\bar{1}0):(100)$$
$$(\psi_3'') = (1\bar{1}0):(0\bar{1}0) = 62^\circ.26'.30'';\quad \log\operatorname{sen}(\psi_3'') = 9.947698$$
$$9.981038$$

ossia

$$\log\frac{\operatorname{sen}\psi_3'}{\operatorname{sen}(\psi_3')}=\frac{\operatorname{sen}\psi_3''}{\operatorname{sen}(\psi_3'')}=9.981038$$

E calcolando come dianzi (vedi nota a pag. 59), si ha:

$$\psi_3' = (110):(100) = 29^\circ.02'.—''$$
$$(\psi_3') = (1\bar{1}0):(100) = 30\ .27\ .30$$

essendo noto $\psi_3' + (\psi_3') = 59\ .29\ .30$.

Questi angoli sono stati utilizzati per determinare il rapporto $a:b$ dell'anortite conforme alla prima delle 18), pag. 54, ove $\psi_3' = 29^\circ.02'$ e $\psi_3'' = 58^\circ.4'$, dopo che siano stati calcolati gli angoli α e β.

Come controllo si ha:

$$(110):(100) = 29^\circ.02'$$
$$(110):(010) = 58\ .04$$
$$\Gamma_1 = (100):(010) = 87\ .06$$

In ultimo applichiamo lo stesso procedimento al seguente problema: è dato il simbolo generale di una faccia (hkl); si domandano gli angoli che ne fissano la posizione.

Poichè per la soluzione di questo inverso problema si fa uso delle relazioni 25) o 26), possiamo senz'altro considerare un caso concreto, e anche ora esso riguardi l'anortite del Vesuvio. La faccia data sia ($\bar{4}23$) (vedi fig. 49).

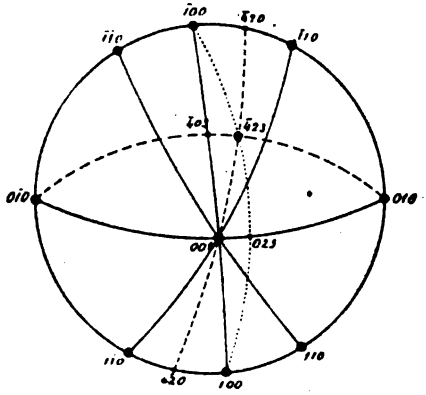


Fig. 49.

La prima delle relazioni 26) dà

$$\frac{\bar{4}}{2} = -2 = \frac{\operatorname{sen} \psi_3'}{\operatorname{sen} \psi_3''} : \frac{\operatorname{sen} (\psi_3')}{\operatorname{sen} (\psi_3'')} .$$

La seconda

$$\frac{2}{3} = \frac{\operatorname{sen} \psi_1''}{\operatorname{sen} \psi_1'''} : \frac{\operatorname{sen} (\psi_1'')}{\operatorname{sen} (\psi_1''')} .$$

Gli angoli dati sono:

$\psi_3' = (110) : (100) = 29°.02'$ $\quad \log \operatorname{sen} \psi_3' = 9.686027$
$\psi_3'' = (110) : (010) = 58\ .04$ $\quad \log \operatorname{sen} \psi_3'' = 9.928736$
$\psi_1'' = (011) : (010) = 60\ .21\ .33$ $\quad \log \operatorname{sen} \psi_1'' = 9.939091$
$\psi_1''' = (011) : (001) = 25\ .28\ .27$ $\quad \log \operatorname{sen} \psi_1''' = 9.633574.$

Gli angoli da determinarsi sono:

$$\left.\begin{matrix} (\psi_3') = (\bar{4}20) : (100) \\ (\psi_3'') = (\bar{4}20) : (010) \end{matrix}\right\} = 92°.54' = (100) : (010) = \Gamma$$

$$\left.\begin{matrix} (\psi_1'') = (023) : (010) \\ (\psi_1''') = (023) : (001) \end{matrix}\right\} = 85°.50' = (010) : (001) = A$$

Risolvendo la prima delle suddette relazioni, si ha successivamente:

$$\log \operatorname{sen} \psi_3' = 9.686027 \qquad \log \operatorname{sen} \psi_3'' = 9.928736$$
$$\log 2 = 0.301030$$
$$\log 2 \operatorname{sen} \psi_3'' = 0.229766 \qquad \log 2 \operatorname{sen} \psi_3'' = 0.229766$$
$$\log \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')} = 9.456261$$

Posto

$$(\psi_3') + (\psi_3'') \doteq \psi = 92^\circ.54' \quad \text{e} \quad \frac{\operatorname{sen}(\psi_3')}{\operatorname{sen}(\psi_3'')} = t$$

si ottiene, vedi nota a pag. 59:

$$\operatorname{tag}(\psi_3') = \frac{t \operatorname{sen} \psi}{1 - t \cos \psi} \quad \text{e} \quad \operatorname{tag}(\psi_3'') = \frac{\operatorname{sen} \psi}{t + \cos \psi}$$

e quindi

$$\log \operatorname{tag}(\psi_3') = 9.462242 \quad \operatorname{tag}(\psi_3'') = 0.627501,$$

ed infine

$$(\psi_3') = (\bar{4}20) : (\bar{1}00) = 16^\circ.10'$$
$$(\psi_3'') = (\bar{4}20) : (010) = 76 \ .44$$
$$\Gamma = (\bar{1}00) : (010) = 92 \ .54$$

Passando alla risoluzione della seconda delle dette relazioni, si ha successivamente:

$$\log \operatorname{sen} \psi_1'' = 9.939091 \qquad \log \operatorname{sen} \psi_1''' = 9.633574$$
$$\log 3 = 0.477121 \qquad \log 2 = 0.301030$$
$$0.416212 \qquad 9.934604$$
$$9.934604$$
$$\log \frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')} = 0.481608$$

Facendo le sostituzioni:

$$(\psi_1'') + (\psi_1''') = \theta = 85^\circ.50'$$
$$\frac{\operatorname{sen}(\psi_1'')}{\operatorname{sen}(\psi_1''')} = s,$$

si ha

$$\operatorname{tag}(\psi_1'') = \frac{s \operatorname{sen} \theta}{1 - s \cos \theta,} \quad \text{e} \quad \operatorname{tag}(\psi_1''') = \frac{\operatorname{sen} \theta}{s + \cos \theta}$$

e quindi, con i dati numerici ora calcolati:

$$\log \operatorname{tag} (\psi_1'') = 0.394015 \quad , \quad \log \operatorname{tag} (\psi_1''') = 9.506954;$$

e dalle tavole trigonometriche risulta

$$\begin{aligned} (\psi_1'') &= 68^\circ.01'.10'', \\ (\psi_1''') &= 17\ .48\ .50\ , \\ \hline A_1 = (010):(001) &= 85^\circ.50'.— \ . \end{aligned}$$

Questi angoli sono sufficienti per individuare la posizione della faccia $(\bar{4}23)$, — infatti con la risoluzione dei triangoli sferici

$$\begin{aligned} &(\bar{1}00)\ .\ (001)\ .\ (023), \\ &(010)\ .\ (001)\ .\ (\bar{4}20), \\ &(001)\ .\ (\bar{1}00)\ .\ (\bar{4}23). \end{aligned}$$

si ottengono i seguenti angoli:

$$\begin{aligned} (\bar{4}23):(\bar{1}00) &= 54^\circ.22'.30'', \\ (\bar{4}23):(010) &= 73\ .18\ .40\ , \\ (\bar{4}23):(001) &= 64\ .26\ .—\ . \end{aligned}$$

Per ulteriori studi sul calcolo intorno agli angoli, alle zone e agli indici nei cristalli si manda il lettore a trattati speciali, come R. Panebianco, Th. Liebisch, C. Klein, ecc. Vedi inoltre la letteratura seguente.

LETTERATURA AI CAPITOLI III E IV.

R. PANEBIANCO, *Trattato di cristallografia morfologica.* Padova, 1904.
R. PANEBIANCO *Calcolo cristallografico.* Padova 1888
Q. LA VALLE, *Corso di cristallografia teoretica.* Messina, 1896.
Q. SELLA, *Sul cangiamento di assi in un sistema cristallino.* Torino, 1857.
B. GOSSNER, *Kristallberechnung und Kristallzeichnung,* 1914.
E. SOMMERFELD, *Geometrische Kristallographie.* Leipzig, 1906.
C. KLEIN, *Einleitung in die Kristallberechnung.* Stuttgart, 1876.
W. H. MILLER, *Treatise on Cristallography.*
E. BILLOWS, *Trasformazione degli assi cristallografici in funzione di indici di spigoli.* « Rivista di Min. di R. Panebianco », vol. XVIII, pag. 63.
H. DUFET, *Sur le calcul cristallographique (nouvelle méthode).* « Bull. soc. franç. minér. », 1903, XXVI, 190-302.
E. DE FEDOROFF, *Ueber Krystallzeichnen.* « Zeit. f. Krys. », 30. 6.
S. L. PENFIELD, *Ueber die Anwendung der stereographischen Projection.* « Amer. Journ. of Sciences », 1901, (4). 11.
W. L. LEWIS, *A treatise on cristallography.* Cambridge, 1899.

CAPITOLO V

SISTEMATICA E SIMMETRIA.

25. I POSSIBILI SISTEMI CRISTALLINI. — Si è veduto che nelle figure normali dei cristalli, definiti dalla legge di Curie (**10**), l'accrescimento perpendicolare alle facce è proporzionale direttamente alla costante capillare e all'area specifica o inversamente alla densità superficiale. D'altra parte le densità superficiali dipendono dalla struttura, di guisa che la figura normale del cristallo si presenta come l'immagine esterna della struttura. Quest'ultima è a sua volta uno dei fattori importanti, che determinano il carattere chimico e le proprietà fisiche del cristallo nel loro complesso.

Se uno studio razionale e proficuo vuol essere fatto in qualsivoglia ramo delle scienze naturali, la cristallografia e la mineralogia non escluse, si rende indispensabile una classificazione degli oggetti.

Un razionale aggruppamento dei cristalli secondo una serie di caratteri che insieme li colleghi e li distingua da altri, si chiama sistematica, i singoli gruppi si dicono sistemi.

Da quanto si è detto risulta evidente che il carattere direttivo nella sistematica dei cristalli, dal punto di vista generale, è riposto nella figura normale, determinata da facce fondamentali e unitaria, dotate queste da più piccole costanti capillari, più grandi densità, più piccole aree specifiche, a cui si riferisce la legge di Hauy, e riconoscibili praticamente e in generale dal loro massimo sviluppo o dalla loro massima frequenza.

Le facce fondamentali a, b, c determinano gli spigoli fondamentali o *assi* x, y, z, che sono individuati relativamente dagli angoli fondamentali α, β, γ (**12**). La faccia unitaria determina su di essi i parametri fondamentali o rapporto degli assi

$$a : b : c,$$

che indicheremo con

$$N_1 : 1 : N_2,$$

assegnando a b l'unità.

Facendo tutte le ipotesi possibili sulle cinque costanti fondamentali α, β, γ, $N_1 : 1 : N_2 = a : b : c$, otterremo i seguenti sette sistemi:

1° *Sistema triclino:*
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$; $\quad a : b : c = N_1 : 1 : N_2$;

2° *Sistema monoclino:*
$\alpha = \gamma = 90° \quad \beta \neq 90°$; $\quad a : b : c = N_1 : 1 : N_2$;

3° *Sistema trimetrico:*
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $\quad a : b : c = N_1 : 1 : N_2$;

4° *Sistema trigonale:*
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$; $\quad a : b : c = 1 : 1 : 1$;

5° *Sistema dimetrico:*
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $\quad a : b : c = 1 : 1 : N_2$;

6° *Sistema esagonale:*
$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$; $\quad a : b : c = 1 : 1 : N_2$;

7° *Sistema monometrico:*
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $\quad a : b : c = 1 : 1 : 1$.

È inteso che la scelta delle facce fondamentali e della faccia unitaria deve essere tale, che tutte le facce di eguale accrescimento e di eguale sviluppo possano ricevere gli stessi indici, salvo l'ordine e il segno; di più, per la legge di Hauy (**13**), le facce fondamentali devono essere quelle aventi le minime costanti capillari, ossia devono avere il massimo sviluppo. Queste due esigenze non sono sempre conciliabili fra di loro nei sistemi cristallini, salvo il primo, come si vedrà studiando i singoli sistemi; deriva da ciò che le stesse costanti fondamentali, sopra riferite, devono valere per strutture cristalline diverse.

Questo inconveniente nella nostra sistematica, adombrato già nelle opere di Hauy, trascurato da Mohs, Naumann, ecc., peggiorato da Schoenflies, curato infruttuosamente da Fedorow, Goldschmidt e altri, non può essere rimosso dalla sistematica, se questa vuol essere semplice e comprensiva. Si aggiunga che nessun'altra sistematica semplice dei cristalli è per ora possibile.

L'accrescimento di una faccia è in relazione con i suoi indici e con le costanti fondamentali; sicchè in ogni sistema cristallino, dati gli indici di una faccia, risultano da essa tutte le facce aventi gli stessi indici, lo stesso accrescimento e lo stesso sviluppo. Si distinguono in ogni sistema facce generali come (hkl) e facce speciali

come (110), (101), (011)... L'insieme delle facce degli stessi indici, salvo l'ordine e il segno, e dello stesso carattere fisico è la forma, pag. 24. Se gli indici sono unitari, anche la *forma* dicesi *unitaria*.

Se un cristallo è fornito di diverse forme, p. e. $\{hkl\}$, $\{h_1 k_1 l_1\}$, $\{h_2 k_2 l_2\}$... la combinazione avrà per simbolo

$$\{hkl\} \cdot \{h_1 k_1 l_1\} \cdot \{h_2 k_2 l_2\} \ldots$$

in ordine allo sviluppo delle singole forme.

Per la determinazione di una forma nessuna quantità fisica devesi trascurare; la più importante proprietà da considerarsi per il carattere delle facce (**15**) è quella del loro rilievo naturale o artificiale da ottenersi con la corrosione (**37**).

Non tutte le facce di eguale accrescimento secondo la legge di Curie-Hauy sono dello stesso carattere fisico; come all'incontro questo non può disgiungersi da quello.

Queste circostanze ci insegnano che ogni sistema cristallino deve essere suddiviso in *classi*, secondo che il carattere fisico coincida con tutte le facce di eguale accrescimento o solo con alcune di esse. La teoria per di più insegna che nei sette sistemi cristallini si hanno 32 classi differenti fra loro; ma l'esperienza a sua volta ha constatato che nelle sostanze cristallizzate solo 30 classi sono rappresentate.

Se facce generali del simbolo (*hkl*) aventi eguale accrescimento perpendicolare epperò rappresentabili con gli stessi indici, salvo l'ordine e il segno, fossero tutte dello stesso carattere fisico, risulterebbe una forma da esse costituita avente il massimo numero di facce, che al sistema può corrispondere. Una siffatta forma si chiama *oloedrica*, ed *oloedria* (ὅλος, intero, ἕδρα, forma) la classe del sistema a cui la forma appartiene. Se all'incontro tutte le dette facce non sono fra loro eguali, quelle fra loro eguali costituiscono una forma, che in generale si dice *meriedrica*, e *meriedria* (μέρος, parte) la classe. In particolare se le facce generali di eguale accrescimento sono per la metà dello stesso carattere fisico, si dice che la forma è *emiedrica*, e la classe a cui essa appartiene è una *emiedria;* se per la quarta parte la forma è *tetartoedrica*, e la classe è una *tetartoedria*, e così di seguito.

Queste antiche ma sempre giuste denominazioni delle classi cristalline si sono mantenute nella scienza, ma forse non è senza fondamento desiderare che vengan sostituite da una nomenclatura, che dalla forma generale della classe prenda il nome, la quale è razionale quanto la prima, ma più semplice e comprensiva. — *Emimorfia* avviene quando due estremità del cristallo sono di carattere fisico diverso, ed *emimorfa*, *polare* o *bivalente* è la direzione nella quale le due estremità diverse si trovano.

I. Sistema triclino.

Carattere:

Fig. 50 e 51. $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$; $a : b : c = N_1 : 1 : N_2$

L'accrescimento perpendicolare e lo sviluppo di una faccia qual-

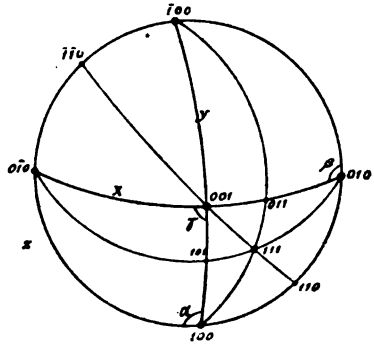


Fig. 50

sivoglia $(hkl) = A'B'C'$ non possono ripetersi in altre facce aventi gli stessi indici, che in una sola, la parallela ed opposta $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.

Così p. es. le due facce $A'B'C' = (hkl)$ e $A'\bar{B}'C' = (h\bar{k}l)$, fig. 51, aventi gli stessi indici milleriani e la stessa area non possono

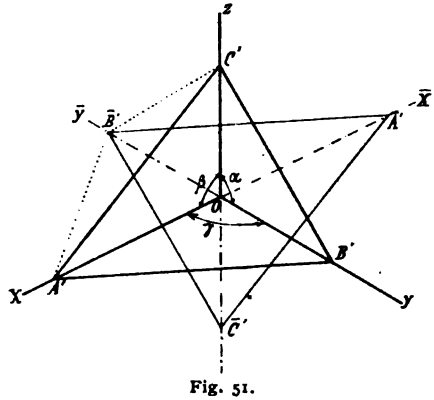


Fig. 51.

essere a eguale distanza dal centro O se lo sviluppo deve essere eguale; infatti le due piramidi con basi $A'B'C'$ e $A'\bar{B}'C'$ e vertice in O hanno lo stesso volume ma base differente e quindi diversa

altezza, ossia diversa distanza dal centro, diverso accrescimento perpendicolare o diverso sviluppo. E altrettanto dicasi per altre facce aventi gli stessi indici *h*, *k*, *l*.

Una forma può dunque consistere al più di due facce, parallele e opposte, che fanno un *pinacoide* (πίναξ, tavola, εἶδος, forma). Se le due facce non sono dello stesso carattere fisico, ciascuna è una forma, il *pedio* (πεδίον). Da qui segue che nel sistema triclino due sole classi sono possibili, la *pinacoidale* e la *pediale*

1ª *Classe pinacoidale.*

Ogni forma di questa classe è un *pinacoide*. Il centro del cristallo si chiama *centro di simmetria* o *di inversione*, col quale si inverte una faccia, una zona, uno spigolo. Si può anzi esprimere questo fatto dicendo che il cristallo entra in posizione di ricoprimento con una inversione. La forma unitaria è il pinacoide {111}, ovvero {$\bar{1}$11}, ecc.

Esempi:

Sassolino $B(OH)_3$, acido borico.

$$a : b : c = 1.7329 : 1 : 0.9228;$$

$$\alpha = 92°.30', \ \beta = 104°.25', \ \gamma = 89°.49'.$$

Fig. 52 con i pinacoidi:

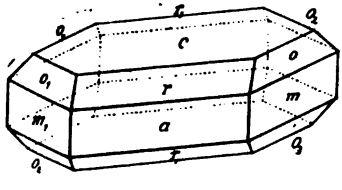


Fig. 52.

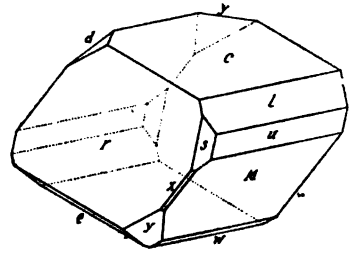


Fig. 53.

a {100}, *c* {001}, *m* {110}, m_1 {$\bar{1}$10}, *r* {101}, r_1 {$\bar{1}$01}, *o* {111}, o_1 {1$\bar{1}$1}, o_2 {$\bar{1}$11}, o_3 {$\bar{1}\bar{1}$1}.

Axinite $HCa_3 B Al_2 (Si O_4)_4$.

$$a : b : c = 1.1475 : 1 : 0.8626;$$

$$\alpha = 97°.2', \ \beta = 98°.53' \ ½, \ \gamma = 102°.15'.$$

Fig. 53 con i pinacoidi:

c {001}, *M* {110}, *r* {1$\bar{1}$1}, *l* {112}, *u* {111}, *s* {1$\bar{1}$1}, *x* {201}, *d* {0$\bar{1}$1}, *y* {$\bar{1}$01}, *w* {11$\bar{1}$}, *e* {$\bar{1}$11}.

È da osservarsi che i pinacoidi *x*, *d*, *w*, *e* non sono completi nella fig. 53.

Albite $Na\,Al\,Si_3\,O_8$.

$$a:b:c = 0.6335:1:0.5577;$$
$$\alpha = 94°.3',\ \beta = 116°.28'\,^8/_9,\ \gamma = 88°.8'\,^2/_3.$$

Fig. 54 con i pinacoidi:
$M\,\{010\}$, $P\,\{001\}$, $l\,\{110\}$, $T\,\{1\bar{1}0\}$, $x\,\{\bar{1}01\}$, $y\,\{\bar{2}01\}$, $n\,\{02\bar{1}\}$, $o\,\{\bar{1}11\}$, $v\,\{\bar{1}11\}$.

Anortite $Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$.

$$a:b:c = 0.6348:1:0.55008;$$
$$\alpha = 93°.13'.20'',\ \beta = 115°.55'.30'',\ \gamma = 91°.11'.40''.$$

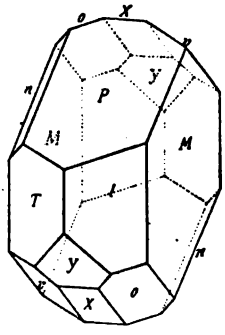


Fig. 54.

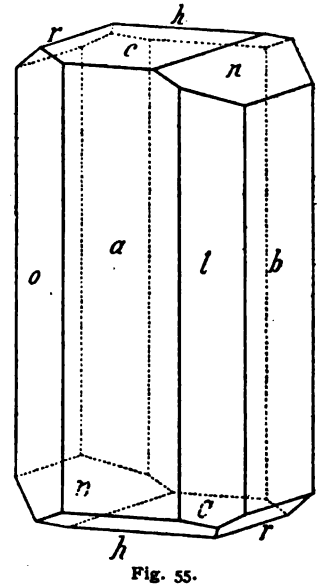


Fig. 55.

Vedi fig. 39, 40.

Disteno = *Cianite* $Al_2\,Si\,O_5$.

$$a:b:c = 0.8991:1:0.6997;$$
$$\alpha = 90°.23',\ \beta = 100°.18',\ \gamma = 106°.1'.$$

Fig. 55 con i pinacoidi:
$a\,\{100\}$, $b\,\{010\}$, $c\,\{001\}$, $l\,\{110\}$, $o\,\{1\bar{1}0\}$, $n\,\{011\}$, $r\,\{0\bar{1}1\}$, $h\,\{\bar{1}01\}$.

2ª *Classe pediale.*

Le figure dei cristalli di questa classe sono formate da *pedi*, ossia da facce di carattere fisico diverso. Perciò questi cristalli si dicono *asimmetrici* ed *asimmetria* la loro classe. La forma unitaria è il pedio (111), (1̄11), (11̄1)...

Esempi:

Bitartrato di stronzio $(C_4 H_4 O_6)_2 Sr H_2 + 4$ aq.

$a : b : c = 1.2136 : 1 : 0.9630;$

$\alpha = 66°.53', \beta = 102°.48', \gamma = 105° 40'.$

Fig. 56 con i pedi:

a (100), *a'* ($\bar{1}$00), *b* (010), *b'* (0$\bar{1}$0), *f* (10$\bar{1}$), *c* (001), *c'* (00$\bar{1}$), *u* ($\bar{1}$22).

Nitrato-acetato di stronzio

$CH_3 CO_2 (Sr NO_3) + 3$ aq.

$a : b : c = 0.5200 : 1 : 1.1697;$

$\alpha = 96°.39', \beta = 76°.43', \gamma = 91°.41'.$

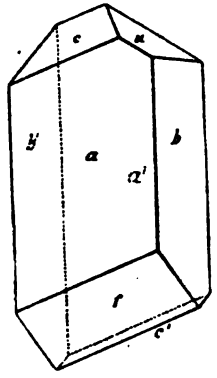


Fig. 56.

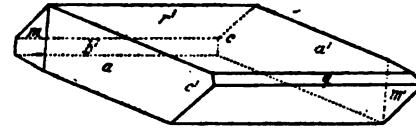


Fig. 57.

Fig. 57 con i pedi: *a* (100), *a'* ($\bar{1}$00), *c* (001), *c'* (00$\bar{1}$), *b'* (0$\bar{1}$0), *r* (011), *r'* (01$\bar{1}$), *q* (011), *m* (110), *m'* ($\bar{1}$10).

II. Sistema monoclino.

Carattere: Una faccia (*b* fondamentale) è perpendicolare a una zona (*y*), fig. 58 e 59.

$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°, \quad a : b : c = N_1 : 1 : N_2$

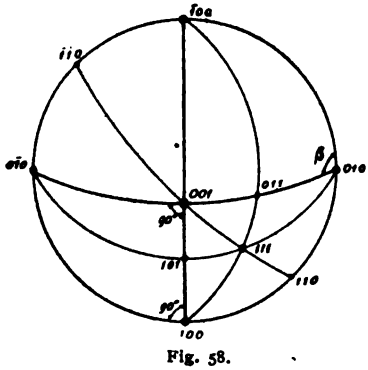


Fig. 58.

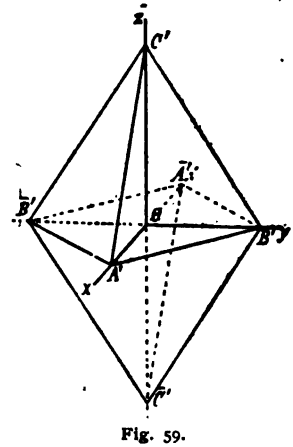


Fig. 59.

L'accrescimento perpendicolare di una faccia generale e il suo sviluppo $(hkl) = A'B'C'$ (fig. 59) si ripetono in quattro facce e non più, aventi gli stessi indici; esse sono:

$$(hkl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l}).$$

Altre facce aventi gli stessi indici, come p. e. $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$... hanno accrescimento perpendicolare diverso o sviluppo diverso. Infatti la faccia $(hkl) = A'B'C'$ e la faccia $(A'B'\bar{C}') = (hk\bar{l})$ non hanno la stessa area nè lo stesso accrescimento perpendicolare a partire dal centro, perchè le due piramidi $A'B'C'O$ e $A'B'\bar{C}'O$ con l'apice in O hanno lo stesso volume, base diversa epperò altezza diversa. Una forma generale nel sistema monoclino può dunque consistere

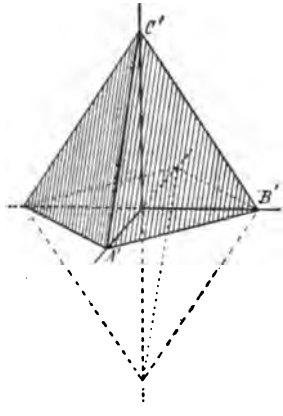


Fig. 60.

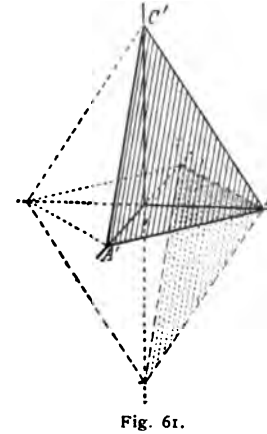


Fig. 61.

di quattro facce al massimo, come quelle sopra enunciate; esse sono parallele ad uno spigolo, cioè fanno zona. Se tutte le quattro facce hanno carattere fisico eguale, costituiscono una forma, che prende il nome di *prisma* (fig. 59). Se le facce dello stesso carattere fisico si riducono alla metà, p. e. le facce $(hkl) = A'B'C'$ e $(h\bar{k}l) = A'\bar{B}'C'$, la forma che ne risulta è un *doma* (δόμος, tetto), come nella fig. 60, (facce ombreggiate); ovvero le facce $(hkl) = A'B'C'$ e $(\bar{h}k\bar{l}) = \bar{A}'B'\bar{C}'$ e la forma che ne risulta è uno *sfenoide* (σφήν, cuneo) come nella fig. 61 (facce ombreggiate).

Nel sistema monoclino sono dunque possibili tre classi: *prismatica, domatica, sfenoidale.*

Invero altre due combinazioni non sono da escludersi, p. e. le due facce di carattere fisico eguale sono parallele, ovvero tutte

le quattro facce sono diverse fra loro. La prima è pinacoidale e la seconda pediale, entrambe di carattere monoclino.

3ª *Classe prismatica.*

La forma generale (fig. 59) è un prisma con le facce:

$$(hkl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}kl),\ (\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

Esse sono disposte in modo tale per rispetto al piano *xz* (010), che preso questo come piano speculare, le une sono immagini delle altre, come la mano sinistra è immagine della destra.

Si dice *xz piano di simmetria* del cristallo.

Inoltre se il cristallo gira di 180°, e non meno, attorno allo spigolo *y*, esso viene in posizione di ricoprimento, ossia la faccia (*hkl*) va a ricoprire la faccia ($\bar{h}k\bar{l}$), ecc. Si dice *y asse di simmetria binario.* E poichè le facce parallele e opposte sono eguali, ne viene che il cristallo ha il *centro d'inversione*, ossia ogni faccia ha due versi uguali, ogni zona o spigolo ha due sensi eguali. L'asse di simmetria stesso è *apolare* o *monovalente.* La forma unitaria è il prisma {111} o {$\bar{1}$11}.

Nella classe prismatica due specie di forme sono possibili:

prismi {*hkl*}, {111}, {110}, {011}...
pinacoidi {*hol*}, {010}, }100}, {001}, {101}...

I prismi mettono in evidenza la simmetria in genere; i pinacoidi {*hol*} la zona fondamentale *y* [010], il pinacoide {010} il piano di simmetria.

Negli esempi che seguono sono soppressi gli angoli $\alpha = \gamma = 90°$.

Solfo-β S.

$$a : b : c = 0.9958 : 1 : 0.9998;$$
$$\beta = 95°.46'.$$

Fig. 62 con il pinacoide *a* {100} e i prismi *m* {110}, *n* {210}, ω {$\bar{1}$11}, *q* {011}.

Mentre il solfo-α (trimetrico) si trova in natura e si separa dal solfo fuso a bassa temperatura (sotto 95°), il solfo-β cristallizza a temperature superiori a 95° C. e fonde a 105° (vedi fig. 575).

Realgar As S.

$$a : b : c = 1.4403 : 1 : 0.9729;$$
$$\beta = 113°.35'.$$

Fig. 63 con i prismi *m* {110}, *l* {210}, *r* {012} e *v* {230}, e i pinacoidi *c* {001}, *b* {010}.

Melanterite $Fe\,SO_4 + 7$ aq.

$$a : b : c = 1.1828 : 1 : 1.5427;$$
$$\beta = 104°.15'.30''.$$

Fig. 64 con i prismi *m* {110}, *q* {011} e i pinacoidi *c* {001}, *s* {103}, *r* {101}.

Solfato magnesiaco $MgSO_4 + 7$ aq.

$$a : b : c = 1.220 : 1 : 1.582;$$
$$\beta = 104^{\circ}.24'.$$

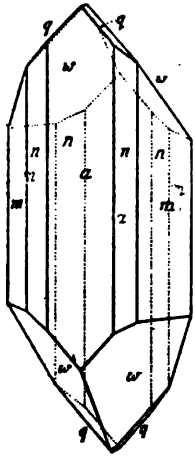


Fig. 62.

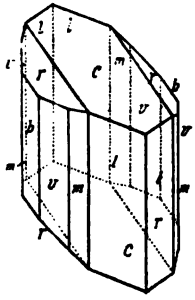


Fig. 63.

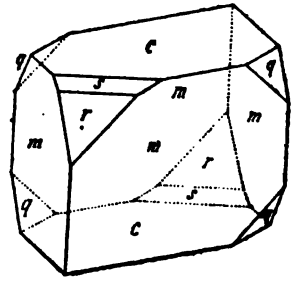


Fig. 64.

Fig. 65 con i prismi *m* {110}, *q* {011} e i pinacoidi *c* {001}, *s* {103}, *r* {101}.

Gesso $CaSO_4 + 2$ aq.

$$a : b : c = 0.6899 : 1 : 0.4124;$$
$$\beta = 99^{\circ}.19'.50''.$$

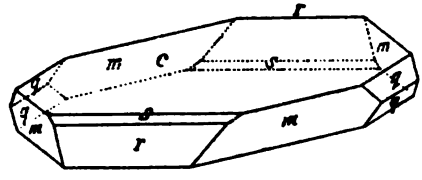


Fig. 65.

Fig. 66 con i prismi *f* {110}, *l* {111}, *n* {111} e il pinacoide *b* {010}.

È da osservarsi per il gesso che, secondo qualche autore, le sue forme sono tutte pinacoidali e la sua classe sarebbe pinacoidale ma con carattere monoclino (non triclino). Occorrono non pertanto ulteriori indagini per dare validità a questo fenomeno.

Epidoto m Ca_2 (Al OH) Al_2 $(Si\ O_4)_3$ + n Ca_2 (Fe OH) Fe_2 $(Si\ O_4)_3$.

$$a : b : c = 1.5787 : 1 : 1.8036;$$

$$\beta = 115°.23'.10''.$$

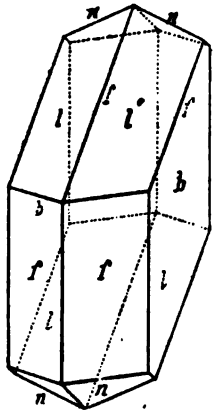


Fig. 66.

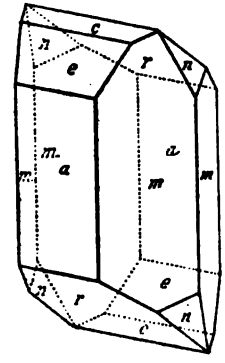


Fig. 67.

Fig. 67 con i prismi *m* {110}, *n* {111} e i pinacoidi *a* {100}, *c* {001}, *e* {101}, *r* {101}.

Augite Ca Mg $(Si\ O_3)_2$ con (Mg Fe) $(Al\ Fe)_2$ $(Si\ O_3)_3$.

$$a : b : c = 1.092 : 1 : 0.589;$$

$$\beta = 105°.41'.$$

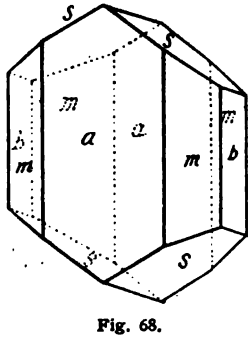


Fig. 68.

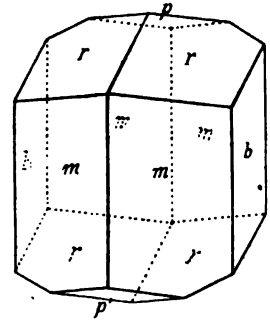


Fig. 69.

Fig. 68 con i prismi *m* {110}, *s* {111} e i pinacoidi *a* {100}. *b*{010},

Anfibolo $Ca\,(Mg\,Fe)_2\,(Si\,O_3)_3$.

$$a : b : c = 0.551 : 1 : 0.294;$$
$$\beta = 106^{\circ}.4'.$$

Fig. 69 con i prismi m {110}, r {011} e i pinacoidi p {$\bar{1}$01}, b {010}.
Ortoclasio $K\,Al\,Si_3\,O_8$.

$$a : b : c = 0.6585 : 1 : 0.5554;$$
$$\beta = 116^{\circ}.3'.14''.$$

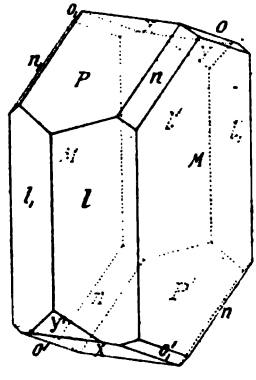


Fig. 70.

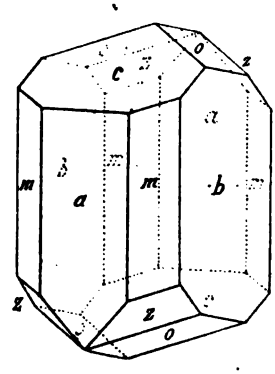


Fig. 71.

Fig. 70 con i prismi l {110}, n {021}, o {$\bar{1}$11} e i pinacoidi P {001}, x {$\bar{1}$01}, y {$\bar{2}$01}, M {010}.
Borace $Na_2\,B_4\,O_7 + 10\,aq$.

$$a : b : c = 1.0995 : 1 : 0.5632;$$
$$\beta = 106^{\circ}.35' \text{ o } \beta' = 73^{\circ}.25'.$$

Fig. 71 con i prismi m {110}, o {$\bar{1}$11}, z {$\bar{2}$21} e i pinacoidi a {100}, b {010}, c {001}.

4ª *Classe domatica.*

La forma generale (fig. 60) è un doma, p. e. (hkl) con $(h\bar{k}l)$ ovvero $(\bar{h}\bar{k}l)$ con $(\bar{h}k\bar{l})$, (110) con ($1\bar{1}0$), ecc. Si osservi che in ogni doma le sue due facce sono disposte come oggetto e immagine per rispetto al piano xz (fig 59), che perciò è *piano di simmetria* del cristallo.

Questo solo elemento di simmetria distingue la classe domatica, nella quale sono possibili unicamente le seguenti forme:

domi {*hkl*}, {110}, {011}...
pedi (*hol*), (201), (101)...
pinacoide {010}.

La direzione *y* [010], zona fondamentale, è *monovalente* essendo perpendicolare al piano di simmetria; ogni altra direzione è *polare* o *bivalente*.

Le prime di dette forme e l'ultima mettono in evidenza il piano di simmetria, le seconde la zona fondamentale [010], a cui sono parallele. La forma unitaria è il doma {111}, ovvero {$\bar{1}$11}, {1$\bar{1}$1}, {11$\bar{1}$}.

Negli esempi seguenti sono soppressi gli angoli $\alpha = \gamma = 90°$.

Scolecite $Ca\,Al_2\,Si_3\,O_{10}\,H_2 + 2$ aq.

$$a : b : c = 0.9764 : 1 : 0.3434;$$
$$\beta = 89°.18'.$$

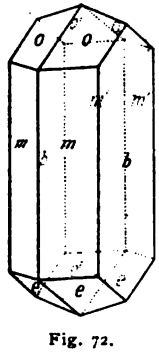


Fig. 72.

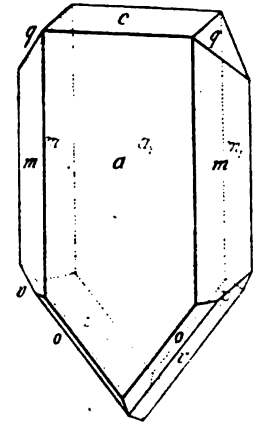


Fig. 73.

Fig. 72 con i domi *m* {110}, *m'* {$\bar{1}$10}, *o* {111}, *o'* {$\bar{1}$11}, *e* {1$\bar{1}$1}, *e'* {$\bar{1}$1$\bar{1}$} e il pinacoide *b* {010}.

Tetrationato potassico $K_2\,O_6\,S_4$.

$$a : b : c = 0.9302 : 1 : 1.2666;$$
$$\beta = 104°.16'.$$

Fig. 73 con i domi *m* {110}, m_1 {$\bar{1}$10}, *v* {13$\bar{3}$}, *p* {1$\bar{1}$1}, *o* {11$\bar{1}$}, *q* {011} e i pedi *c* (001), *a* (100), a_1 ($\bar{1}$00).

5ª *Classe sfenoidale.*

La forma generale è uno sfenoide (fig. 61), p. e. (*hkl*) con ($\bar{h}\bar{k}l$) ovvero (*hk̄l*) con {$\bar{h}k\bar{l}$}, (110) con ($\bar{1}10$), ecc. Si osservi che le due facce di ogni sfenoide entrano in posizione di ricoprimento con rotazione di 180°, e non meno, attorno all'asse *y*, che perciò è *asse di simmetria binario, polare* o *bivalente*. Questo solo elemento di simmetria distingue la classe sfenoidale, nella quale perciò sono possibili unicamente le seguenti forme:

sfenoidi {*hkl*}, {$\bar{h}k\bar{l}$}, {110}, {011}...
pinacoidi {*hol*}, {100}, {001}, {101}...
pedi (010) positivo, (0$\bar{1}$0) negativo.

Le prime di dette forme mettono in evidenza l'asse di simmetria binario, *y*, le seconde la zona [010], le ultime l'assenza del piano di simmetria. La forma unitaria è lo sfenoide {111} ovvero {1$\bar{1}$1}...

Negli esempi seguenti sono soppressi gli angoli $\alpha = \gamma = 90°$.

Tartrato ammonico $(C_4 H_4 O_6)(NH_4)_2$.

$$a : b : c = 1.1506 : 1 : 1.4383.;$$
$$\beta = 92°.23'.$$

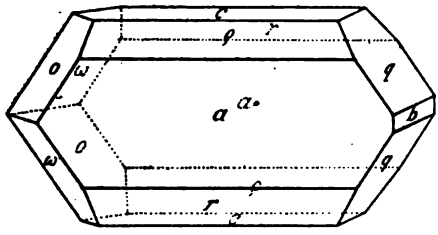


Fig. 74.

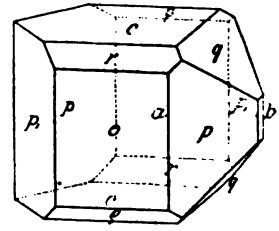


Fig. 75.

Fig. 74 con gli sfenoidi *o* {1$\bar{1}$1}, ω {$\bar{1}$11}, *q* {011}, i pinacoidi ρ {101}, *r* {$\bar{1}$01}, *a* {100}, *c* {001} e il pedio *b* (010).

Acido tartrico $C_4 H_6 O_6$.

$$a : b : c = 1.2747 : 1 : 1.0266.;$$
$$\beta = 100°.17'.$$

Fig. 75 con gli sfenoidi *p* {110}, p_1 {1$\bar{1}$0}, *q* {011}, i pinacoidi *c* {001}, *a* {100}, *r* {101}, ρ {$\bar{1}$01} e il pedio *b* (010).

Non si conoscono minerali, che cristallizzano in questa classe.

III. Sistema trimetrico.

o sistema *rombico* (*ortorombico*).

Carattere: Tre zone e non più sono perpendicolari a facce e sono perciò ortogonali tra loro; facce e zone che si assumono fondamentali; perciò (fig. 76):

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \qquad a : b : c = N_1 : 1 : N_2.$$

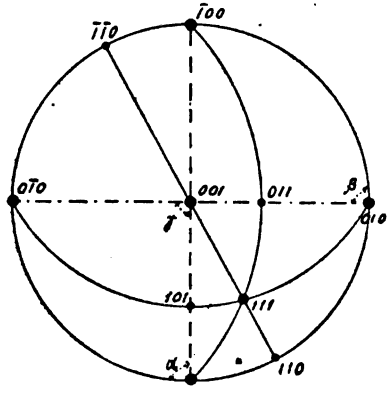


Fig. 76.

L'accrescimento perpendicolare di una faccia generale (*hkl*) e il suo sviluppo = $A'B'C'$ (fig. 77) si ripetono in otto facce e non più (aventi gli stessi indici); esse sono come nella fig. 77:

$A'B'C'$ (hkl), $A'\overline{B'}C'$ $(h\bar{k}l)$, $\overline{A'}B'C'$ $(\bar{h}kl)$, $\overline{A'}\overline{B'}C'$ $(\bar{h}\bar{k}l)$
$A'B'\overline{C'}$ $(hk\bar{l})$, $A'\overline{B'}\overline{C'}$ $(h\bar{k}\bar{l})$, $\overline{A'}B'\overline{C'}$ $(\bar{h}k\bar{l})$, $\overline{A'}\overline{B'}\overline{C'}$ $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

Se tutte le otto facce sono di carattere fisico eguale, esse costituiscono una *bipiramide rombica* o doppia piramide trimetrica (fig. 77).

Se le facce di carattere fisico eguale si riducono alla metà cioè a quattro, esse formano una *piramide rombica* con le facce (hkl), $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$ ovvero (hkl), $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ come nella fig. 79; ovvero un *bisfenoide rombico* con le facce (hkl), $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$ come nella fig. 78.

Nel sistema trimetrico sono dunque possibili tre classi di cristalli: *bipiramidale rombica, bisfenoidale rombica* e *piramidale rombica.*

Invero le combinazioni a quattro, a due o a una delle 8 facce su citate non sono con ciò esaurite. Ma comunque si faccia la combinazione, si cade però sempre in una delle classi del triclino o del mono-

clino, ma con carattere trimetrico. Ci sono pochi esempi e poche esperienze per dimostrare che queste ultime combinazioni siano rappresentate nei cristalli.

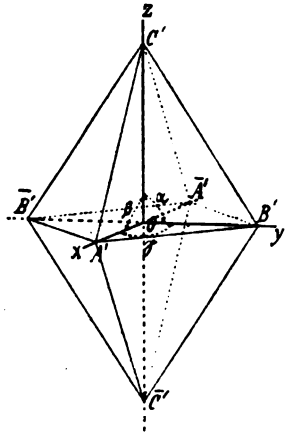


Fig. 77.

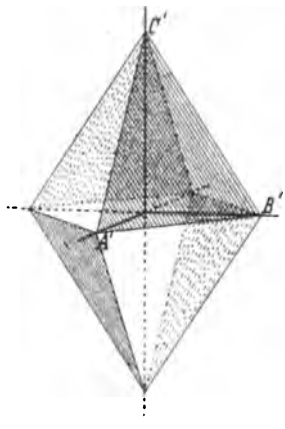


Fig. 78.

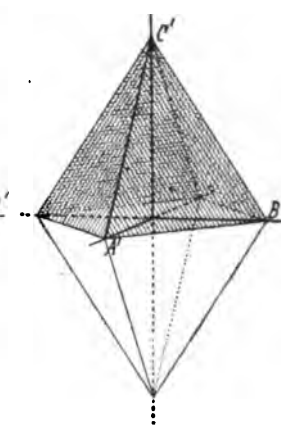


Fig. 79.

6ª *Classe bipiramidale rombica.*

La forma generale è una *bipiramide rombica* (fig. 77) con le otto facce:

$$(hkl),\ (h\bar{k}'),\ (\bar{h}kl),\ (\bar{h}\bar{k}'),$$
$$(\bar{h}\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (h\bar{k}\bar{l}),\ (hk\bar{l}),$$

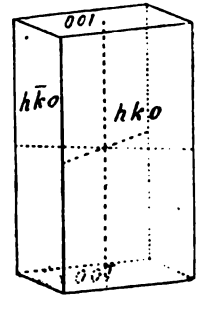


Fig. 80.

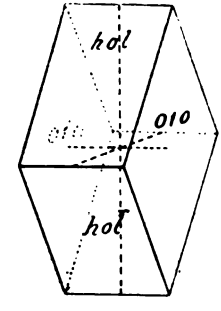


Fig. 81.

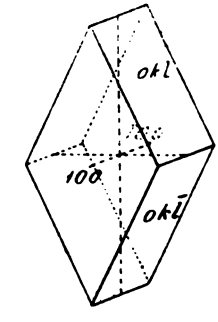


Fig. 82.

le quali hanno disposizioni tali per rispetto alle facce fondamentali $a\ (yz)$, $b\ (zx)$ e $c\ (xy)$ e agli assi x, y, z, che quelli sono *piani di simmetria* e questi *assi binari*, i quali non sono equivalenti fra di loro. Con

ciò gli *elementi di simmetria* sono in numero di sette compreso il centro d'inversione. Gli assi binari sono *apolari* o *monovalenti*.

Assegnando agli indici generali h, k, l valori speciali, si ottengono le possibili forme di questa classe, che sono appunto le seguenti:

bipiramidi rombiche $\{hkl\}$, $\{111\}$... (fig. 77);
prismi rombici $\{hk0\}$ (fig. 80);
» » $\{h0l\}$ (fig. 81);
» » $\{0kl\}$ (fig. 82);
pinacoidi $\{001\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ (fig. 80, 81, 82).

Le prime di queste forme mettono in rilievo il carattere generale del trimetrico, le seconde le tre zone fondamentali i cui assi sono x, y, z, le ultime le tre facce fondamentali a, b, c. La forma unitaria è la bipiramide $\{111\}$.

Negli esempi che seguono sono soppressi gli angoli $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Solfo-α S (fig. 574).

$$a : b : c = 0.8430 : 1 : 1.9030.$$

Il solfo-α si trova in natura ed è stabile alla pressione e alla temperatura ordinaria. A 95° passa nel solfo-β, che, come si è detto, appartiene al sistema monoclino.

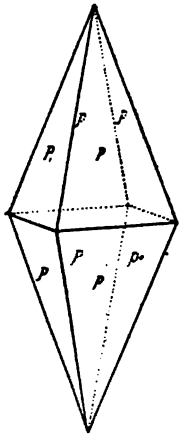


Fig. 83.

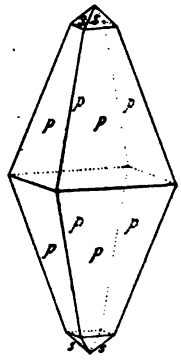


Fig. 84.

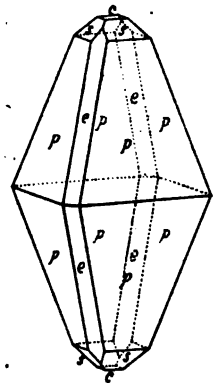


Fig. 85.

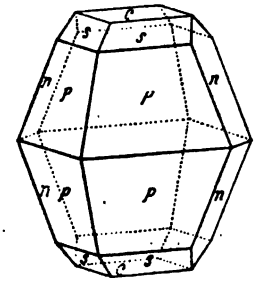


Fig. 86.

Fig. 83, 84, 85 con le bipiramidi p $\{111\}$, s $\{113\}$, il prisma e $\{101\}$ e il pinacoide c $\{001\}$.

Fig. 86 con le bipiramidi p $\{111\}$, s $\{113\}$, il prisma n $\{011\}$, il pinacoide c $\{001\}$.

Brookite TiO_2.

$$a : b : c = 0.9444 : 1 : 0.8416.$$

Fig. 87*a* con la bipiramide *z* {112}, il prisma *m* {110}.
Fig. 87*b* con la bipiramide *e* {122}, il prisma *m* {110}.
Orpimento As_2S_3 (*).

$$a:b:c = 0.5962:1:0.6655$$

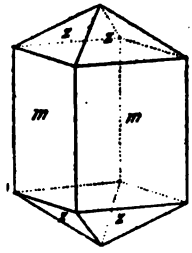


Fig. 87*a*

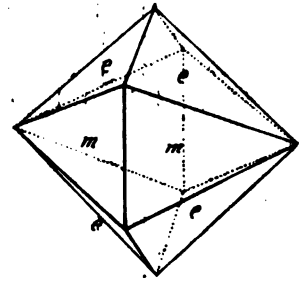


Fig. 87*b*

Fig. 88*a* con la bipiramide *p* {111}, i prismi *o* {101}, *m* {110}, *n* {120} e i pinacoidi *a* {100}, *b* {010}.

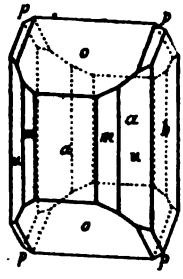


Fig. 88*a*.

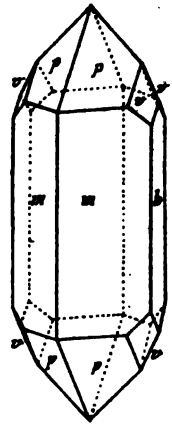


Fig. 88*b*.

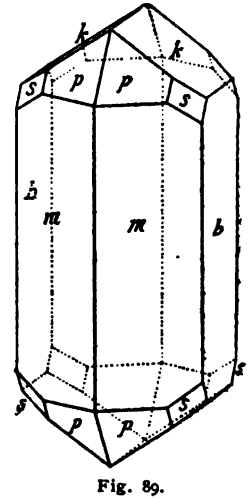


Fig. 89.

Antimonite Sb_2S_3.

$$a:b:c = 3.9926:1:1.0179$$

(*) NOTA. Nell'orpimento $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 90°.41'$, ma probabilmente è trimetrico come il suo analogo l'antimonite.

Fig. 88*b* con le bipiramidi *p* {111}, *r* {121}, il prisma *m* {110}, il pinacoide *b* {010}.

Aragonite $Ca\,CO_3$.

$$a:b:c: = 0.6224:1:0.7206$$

Fig. 89 con le bipiramidi *p* {111}; *s* {121}, i prismi *m* {110}, *k* {011}, il pinacoide *b* {010}.

La cristallizzazione del $Ca\,CO_3$ in aragonite avviene in soluzioni sature a 60° C.

Witterite $Ba\,CO_3$.

$$a:b:c = 0.6032:1:0.7302.$$

Fig. 90 con la bipiramide *p* {111}, i prismi rombici *m* {110}, *i* {021} e il pinacoide *b* {010}.

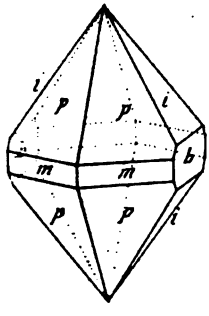


Fig. 90.

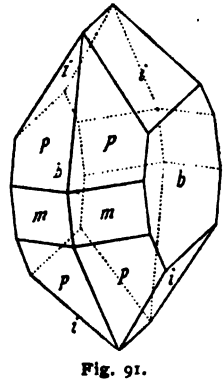


Fig. 91.

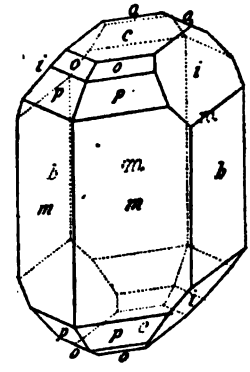


Fig. 92.

Le costanti della Witterite si avvicinano molto a quelle dell'aragonite.

Cerussite $Pb\,CO_3$.

$$a:b:c = 0.6100:1:0.7230.$$

Fig. 91 con la bipiramide *p* {111}, i prismi rombici *m* {110}, *i* {021}, il pinacoide *b* {010}.

Anche la cerussite si avvicina alla aragonite come la Witterite e come la stronzianite.

Stronzianite $Sr\,CO_3$.

$$a:b:c = 0.6090:1:0.7239.$$

Fig. 92 con le bipiramidi *p* {111}, *o* {112}, i prismi *m* {110}, *i* {021} e pinacoidi *b* {010}, *c* {001}.

Ioduro mercurico HgJ_2.

$$a:b:c = 0.649:1:\ ?\ ;$$

Forme {110} e {001}.

Baritina $BaSO_4$.

$$a:b:c = 0.8152:1:1.3136.$$

Fig. 93 con i prismi rombici *m* {110}, *d* {102}, *o* {011} e il pinacoide *c* {001}.

Celestite $SrSO_4$.

$$a:b:c = 0.7790:1:1.2800.$$

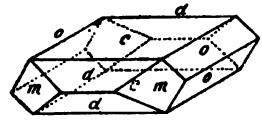


Fig. 93.

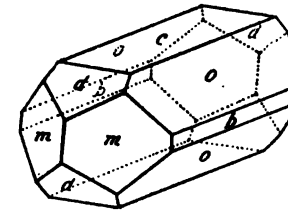


Fig. 94.

Fig. 94 con i prismi *m* {110}, *d* {102}, *o* {011} e i pinacoidi *b* {010}, *c* {001}.

Anglesite $PbSO_4$.

$$a:b:c = 0.7852:1:1.2894.$$

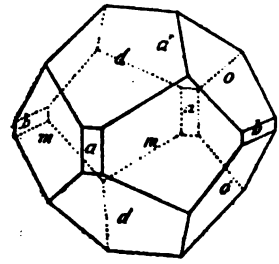


Fig. 95.

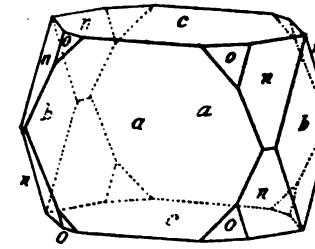


Fig. 96.

Fig. 95 con i prismi *m* {110}, *d* {102}, *o* {011} e i pinacoidi *a* {100}, *b* {010}.

Baritina, celestite e anglesite hanno molta analogia fra di loro tanto per riguardo alle loro costanti fondamentali quanto per le loro forme normali; e si allontanano notevolmente dall'anidrite.

Anidrite $CaSO_4$.

$$a:b:c = 0.8933:1:1.0008.$$

Fig. 96 con le bipiramidi *o* {111}, *n* {121} e i pinacoidi *a* {100}, *b* {010}, *c* {001}.

Qui predominano i tre pinacoidi, nelle precedenti sostanze i prismi.

Marcasite FeS_2.

$$a:b:c = 0.7662:1:1.2342.$$

Fig. 97 con i prismi rombici *m* {110}, *e* {011}, *d* {013}. Vedi anche fig. 384.

La marcasite è instabile nelle condizioni ordinarie. La pirite rappresenta la struttura più stabile di FeS_2.

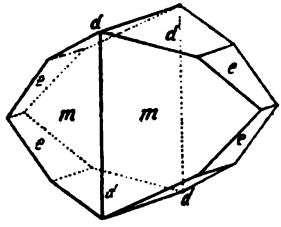


Fig. 97.

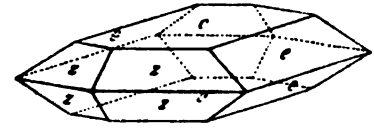


Fig. 98.

Calcosina Cu_2S.

$$a:b:c = 0.5822:1:0.9701.$$

Fig. 98 con la bipiramide *z* {113}, il prisma *e* {021} e il pinacoide *c* {001}.

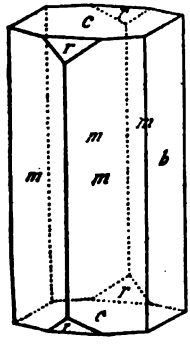


Fig. 99.

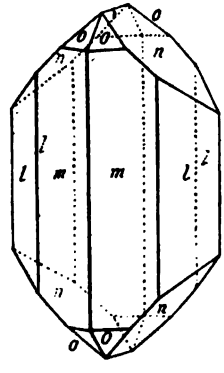


Fig. 100.

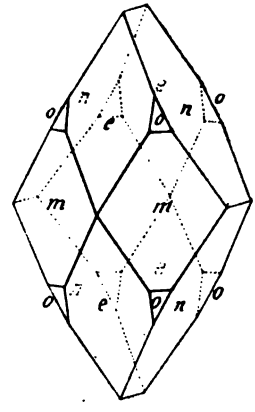


Fig. 101.

Staurolite $H_6 (Fe\ Mg)_6 (Al\ Fe)_{34} Si_{11} O_{86}$

ossia $6 (Mg\ Fe)\ O \,.\, 12\ Al_2 O_3 \,.\, 11\ Si O_2 + 2$ aq.

$$a : b : c = 0.473 : 1 : 0.683.$$

Fig. 99 con i prismi m {110}, r {101} e i pinacoidi b {010}, c {001}.

Topazio $Al_2 Si O_4 F_2$.

$$a : b : c = 0.8152 : 1 : 1.3136.$$

Fig. 100 con la bipiramide o {111} e i prismi rombici m {110}, l {120}, n {021}.

Acido citrico monoidrato $C_6 O_7 H_8 +$ aq.

$$a : b : c = 0.6740 : 1 : 1.6621.$$

Fig. 101 con la bipiramide o {111}, i prismi m {110}, e {101}, n {011}.

7ª *Classe bisfenoidale rombica.*

La forma generale è un *bisfenoide rombico* (fig. 78, 102, 103) avente le quattro facce

$$(hkl),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ (h\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l})$$

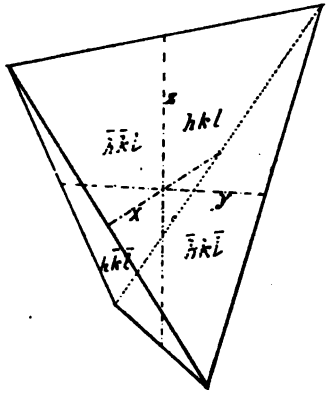


Fig. 102.

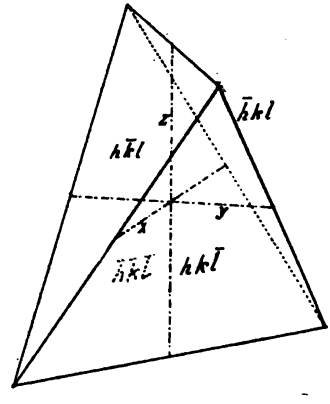


Fig. 103.

ovvero

$$(h\bar{k}l),\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (hkl),\ (\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

Nelle figure sopra richiamate sono tracciati gli assi x, y, z.

Le facce di ogni bisfenoide hanno disposizione tale, che entrano

in posizione di ricoprimento con rotazione di 180°, e non meno, tanto per rispetto a x, quanto per rispetto a y o z, sicchè il cristallo stesso ha *tre assi binari di simmetria* ortogonali fra di loro. Zone e facce non sono invertibili, ad eccezione dei tre assi binari, che perciò sono *apolari* o *monovalenti*.

Assegnando agli indici h, k, l valori speciali, risultano le forme possibili, che sono le seguenti:

bisfenoidi rombici $\{hkl\}$, $\{h\bar{k}l\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$... fig. 102, 103.
prismi rombici $\{hk0\}$, $\{ho\bar{l}\}$, $\{0kl\}$, $\{101\}$... fig. 80, 81, 82.
pinacoidi $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, fig. 80, 81, 82.

Le forme bisfenoidali mettono in evidenza il carattere della simmetria, i prismi le tre zone fondamentali, i pinacoidi le tre facce fondamentali. La forma unitaria è il bisfenoide $\{111\}$ ovvero $\{1\bar{1}1\}$.

Negli esempi seguenti sono soppressi gli angoli $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Bitartrato potassico $C_4 H_4 O_6 . KH$.

$$a : b : c = 0.7116 : 1 : 0.7292.$$

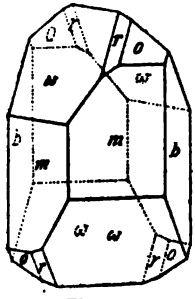


Fig. 104.

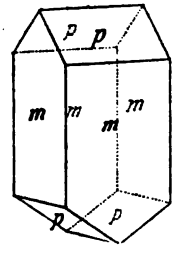


Fig. 105.

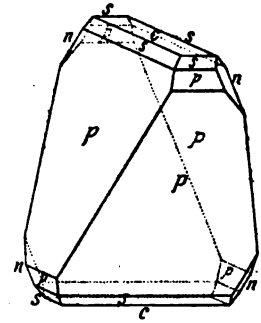


Fig. 106.

Fig. 104 con i bisfenoidi rombici o $\{111\}$, ω $\{1\bar{1}1\}$, i prismi rombici m $\{110\}$, r $\{101\}$, il pinacoide b $\{010\}$.

Epsomite $Mg SO_4 + 7$ aq.

$$a : b : c = 0.9902 : 1 : 0.5709.$$

Fig. 105 con il bisfenoide p $\{111\}$, il prisma m $\{1\bar{1}0\}$.

La *goslarite* $Zn SO_4 + 7$ aq, il *solfato di nichelio* $Ni SO_4 + 7$ aq., il *seleniato di ferro* $Fe Se O_4 + 7$ aq., il *solfato ferroso* $Fe SO_4 + 7$ aq., (non la melanterite), cristallizzano come l'epsomite, anche le loro costanti sono molto vicine.

Il *solfo-α* cristallizza nella classe bipiramidale rombica, come si è già veduto. Nondimeno ci sono cristalli di solfo, i quali simulano forme bisfenoidali, come il cristallo effigiato nella fig. 106, non raro, con forme $P\{1\bar{1}1\}$, $p\{111\}$ in apparenza bisfenoidi, prisma $n\{011\}$ il pinacoide $c\{001\}$; anche le facce s possono simulare due sfenoidi $\{113\}$ e $\{1\bar{1}3\}$ anzichè essere di una forma unica. Ma occorrono altre esperienze per stabilire bene la simmetria, e da essa dedurre la struttura del solfo -α.

8ª *Classe piramidale rombica.*

La forma generale è una piramide rombica (fig. 79), con le facce

$$(hkl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}kl),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ \text{positiva}$$

ovvero

$$(\bar{h}\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (h\bar{k}\bar{l}),\ (hk\bar{l}),\ \text{negativa.}$$

Le quattro facce di ogni piramide hanno disposizioni tali, che possono entrare in posizione di ricoprimento tanto con rotazione di 180°, e non meno, attorno a z, quanto con riflessione in uno dei piani fondamentali xz (010) e yz ($\bar{1}$00), sicchè questi sono *due piani di simmetria*, quello è *asse di simmetria binario*, gli uni nell'altro giacenti ed ortogonali fra loro. L'orientazione del cristallo si ottiene disponendo verticalmente, l'asse binario che è *polare*.

Assegnando ad h, k, l valori speciali, si ottengono le possibili forme, che sono:

piramidi rombiche $\{hkl\}$, $\{111\}$..., positive;
piramidi rombiche $\{hk\bar{l}\}$, $\{11\bar{1}\}$..., negative;
domi $\{hol\}$, $\{okl\}$..., positivi;
domi $\{ho\bar{l}\}$, $\{ok\bar{l}\}$..., negativi;
prismi rombici $\{hko\}$, $\{110\}$...
pinacoidi $\{100\}$, $\{010\}$;
pedi (001) positivo, (00$\bar{1}$) negativo.

La forma unitaria è la piramide rombica $\{111\}$ ovvero $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

Negli esempi che seguono sono soppressi gli angoli $\alpha=\beta=\gamma=90°$.

Struvite $(NH_4)\,Mg\,PO_4 + 6\,aq$

$$a:b:c = 0.5664:1:0.9121.$$

Fig. 107 con i domi $q\{011\}$, $s\{041\}$, $r\{101\}$, $r_1\{10\bar{1}\}$, il pinacoide $b\{010\}$ e il pedio negativo c (00$\bar{1}$).

Calamina $H_2\,Zn\,Si\,O_5$.

$$a:b:c = 0.7834:1:0.4778.$$

Fig. 108 con la piramide rombica negativa v {121}, i domi positivi t {301}, s {101}, e {011}, il doma negativo ε {011}, il prisma rombico m {110}, il pinacoide b {010}, il pedio positivo c (001).

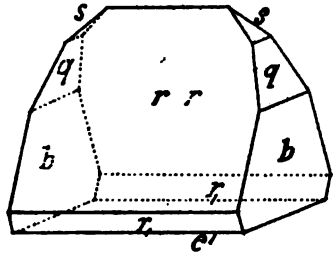


Fig. 107.

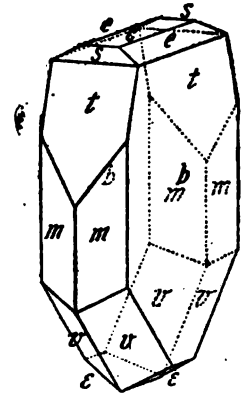


Fig. 108.

Osservazioni ai sistemi triclino, monoclino e trimetrico. — La scelta delle tre facce fondamentali e della faccia unitaria nel sistema triclino è in nostro arbitrio, e può essere fatta sempre in base alla costante capillare più piccola, cioè al massimo sviluppo di esse. Nei sistemi monoclino e trimetrico la scelta non rimane perfettamente libera; nel monoclino una delle tre facce fondamentali (010) è la faccia normale a zona, le altre due sono in questa zona; nel trimetrico la scelta è ancora più obbligata, vale a dire le tre facce fondamentali sono quelle normali a zone, benchè esse non siano sempre le meglio sviluppate nel cristallo. Ma se si uscisse da questa regola sarebbe impossibile ottenere che le facce di eguale accrescimento assumessero gli stessi indici. Molteplici esempi se ne possono citare. L'anfibolo (fig. 69), l'ortoclasio (fig. 70), il gesso (fig. 65), il realgar (fig. 63), la melanterite (fig. 64), ecc. del monoclino hanno il prisma {110} più sviluppato che il pinacoide {100}, anzi talvolta quest'ultimo manca affatto. Analogamente nel trimetrico p. e. il solfo-α (fig. 83-86), ove predomina la bipiramide {111}, la Brookite (fig. 87) ove predominano {110} e z {112}, i carbonati, i solfati anidri ad eccezione dell'anidrite (fig. 96).

È bene sia ricordato che la struttura del cristallo è in rapporto con le sue forme più sviluppate; essa all'opposto è in contraddizione con le facce fondamentali, quando queste non coincidano con le facce a costante capillare più piccola.

IV. Sistema trigonale.

o *sistema romboedrico.*

Carattere:

$$a : b : c = 1 : 1 : 1;$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$$ (fig. 109, 110 e 111);

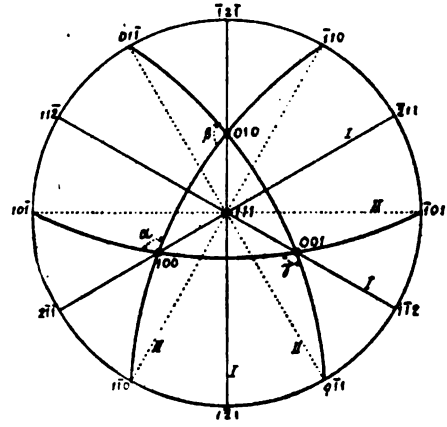


Fig. 109.

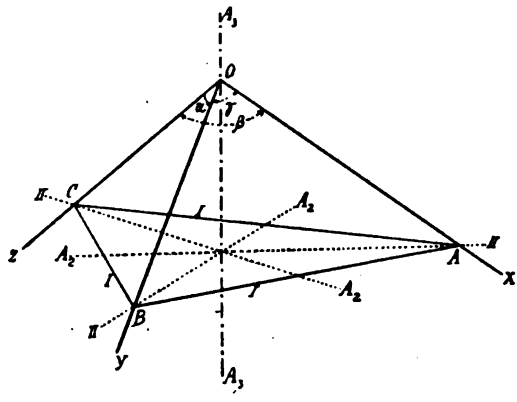


Fig. 110.

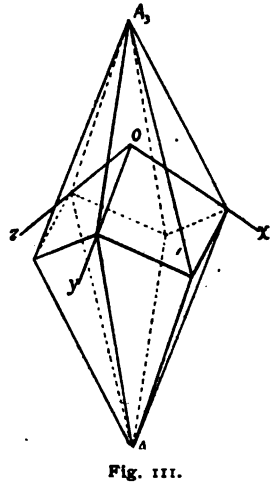


Fig. 111.

ossia le tre facce fondamentali (100) = *yz*, (010) = *zx*, (001) = *xy* hanno la stessa costante capillare, lo stesso accrescimento, lo stesso

sviluppo e lo stesso carattere fisico; perciò anche gli spigoli fondamentali x, y, z sono equivalenti fra di loro. La retta $A_3 A_3$ facente angoli eguali con x, y, z è perpendicolare alla faccia unitaria ABC, e rappresenta uno spigolo del cristallo; il suo simbolo è [111] come è (111) quello della faccia unitaria. Per l'orientazione del cristallo si suole disporre $A_3 A_3$ verticalmente, onde la zona parallela ad $A_3 A_3$ è zona verticale.

È facile vedere che l'accrescimento perpendicolare di una faccia generale (*hkl*) (fig. 111) si ripete in 12 facce; talchè solo in 12 facce rappresentabili con gli stessi indici si può ripetere lo stesso carattere fisico; esse sono:

$$(hkl),\ (khl),\ (hlk),\ (lhk),\ (lkh),\ (klh),$$
$$(h\bar{k}\bar{l}),\ (k\bar{h}\bar{l}),\ (h\bar{l}\bar{k}),\ (\bar{l}h\bar{k}),\ (\bar{l}\bar{k}h),\ (k\bar{l}\bar{h}),$$

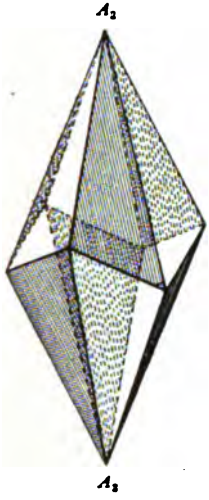


Fig. 112.

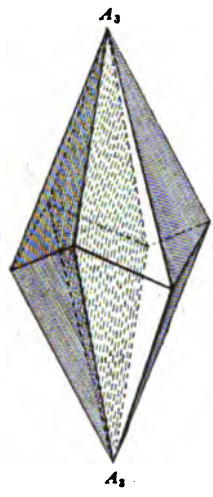


Fig. 113.

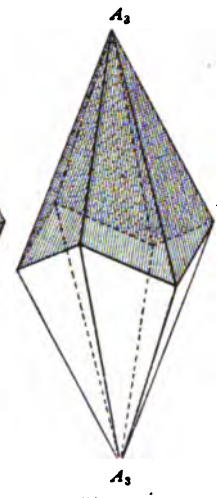


Fig. 114.

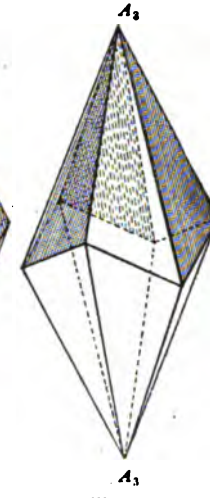


Fig. 115.

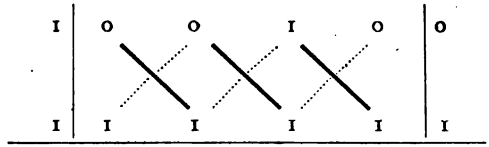
e formano uno *scalenoedro*. Se lo stesso carattere fisico si ripete in sei sole di esse, possono darsi tre combinazioni, cioè o come nella fig. 112, nel qual caso le sei facce fanno un *romboedro*, o come nella fig. 113, nel qual caso la forma è un *trapezoedro*, o infine come nella fig. 114, nel qual caso le sei facce limitate ad una estremità del cristallo fanno una *piramide ditrigona*. Inoltre è da considerarsi la possibilità che solo tre delle 12 facce possono avere carattere fisico eguale, come nella fig. 115; in tale caso le tre facce limitate ad una estremità del cristallo formano una *piramide trigona*. Si potrebbe pensare che altre combinazioni e variazioni fra le 12 facce siano possibili,

ma come ciò rientra in un campo speculativo, che la natura non ha riprodotto, possiamo affermare che nel sistema trigonale sono possibili unicamente le seguenti cinque classi:

scalenoedrica, romboedrica, trapezoedrica, piramidale ditrigonale e *piramidale trigonale.*

Un elemento di simmetria è comune a queste cinque classi; infatti girando il cristallo di 120°, e non meno, nella zona verticale, esso viene in posizione di ricoprimento. $A_3 A_3$ (fig. 110, 111, 112, 113, 114 e 115) è perciò *asse di simmetria ternario* (3-rio), che si chiama asse principale del cristallo.

Per l'orientamento delle forme generali e speciali in questo sistema si suole classificare le zone, le facce e le forme in tre ordini. Si chiama zona di 1° ordine ogni zona contenuta in (111) e in (100), o (010), o (001). Per avere il suo simbolo basta applicare il solito schema,



fare i prodotti in croce, e ricavarne i binomi

$$0\text{-}0 : 0\text{-}1 : 1\text{-}0 = 0 : \bar{1} : 1.$$

Una zona di 1° ordine ha dunque per simbolo [0$\bar{1}$1], [10$\bar{1}$] o [1$\bar{1}$0].

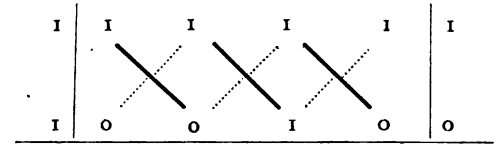
Una faccia appartenente alla zona verticale ha per simbolo (*hkl*) tale che $h + k + l = 0$, poichè dalla 1$\bar{1}$), pag. 29, risulta precisamente $h \times 1 + k \times 1 + l \times 1 = 0$.

Una faccia (*hkl*) è di 1° ordine se contiene una zona di 1° ordine. Applicando la relazione 11) si ha p. e.

$$h \times 0 + k \times \bar{1} + l \times 1 = 0$$

ossia $k = l$, vale a dire una faccia di 1° ordine ha due indici eguali. Così (*hhl*), (*hkk*), (*hkh*) sono simboli di facce di 1° ordine. Facce di 1° ordine appartenenti alla zona verticale hanno dunque per simboli (11$\bar{2}$), (1$\bar{2}$1), ($\bar{2}$11) e le opposte.

Se una faccia verticale è contenuta in una delle zone fondamentali [100], [010], [001], essa è di 2° ordine e il suo simbolo è (01$\bar{1}$), (10$\bar{1}$) o (1$\bar{1}$0)... Infatti dallo schema



si ottiene

$$0\text{-}0 : 1\text{-}0 : 0\text{-}1 = 0 : 1 : \bar{1}.$$

Le facce verticali di 2° ordine e la faccia unitaria (111) determinano zone di 2° ordine. I loro simboli sono [11$\bar{2}$], [1$\bar{2}$1] e [$\bar{2}$11], che si ottengono con lo stesso procedimento.

Ogni faccia contenuta in una zona di 2° ordine è di 2° ordine.

Il suo simbolo si ottiene applicando la regola 11), pag. 29. P. e.

$$h \times 1 + k \times 1 + l \times \bar{2} = h + k - 2l$$

ossia $h + k + l = 3l$ ovvero $3k$, ovvero $3h$. I tre indici h, k, l di una faccia di 2° ordine sommano tre volte uno qualunque di essi.

Nelle fig. 109 e 110 sono indicate le zone di 1° e di 2° ordine; le une sono rispettivamente perpendicolari alle altre e formano fra loro 120°. Ogni faccia che non sia di 1° o di 2° ordine, è di 3° ordine.

9ª *Classe scalenoedrico-trigonale.*

La forma generale è uno *scalenoedro* (fig. 111 e 117) con le 12 facce

(hkl), (klh), (lhk), $(\bar{l}\bar{k}\bar{h})$, $(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{l}\bar{k})$,
$(h\bar{k}\bar{l})$, $(k\bar{l}\bar{h})$, $(\bar{l}h\bar{k})$, $(\bar{l}\bar{k}h)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(\bar{h}l\bar{k})$

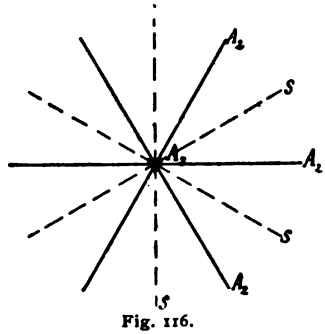


Fig. 116.

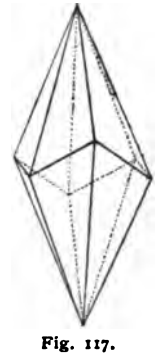


Fig. 117.

due a due parallele. Prescindendo dalla simmetria per rispetto all'asse ternario $A_3 A_3$, ogni scalenoedro viene in posizione di ricoprimento o con una rotazione di 180°, e non meno, attorno ad uno dei tre assi A_2 (fig. 110 e 116), perpendicolari ad $A_3 A_3$ e facenti fra loro 120°, ovvero con una riflessione in uno dei piani s, s, s, giacenti in $A_3 A_3$ e perpendicolari rispettivamente agli assi A_2.

Questa classe di cristalli ha dunque *otto elementi di simmetria, tre piani, tre assi binari, un asse ternario e il centro di inversione.* La forma unitaria è il pinacoide $\{111\}$ ovvero il romboedro $\{\bar{1}11\}$.

Assegnando ai tre indici h, k, l valori speciali, si ottengono dallo scalenoedro forme speciali, che sono le seguenti unicamente possibili:

scalenoedri (forme di 3° ordine) $\{hkl\}$ (fig. 117);

isosceloedri esagoni (forme di 2° ordine) $\{hkl\}$ (fig. 118), essendo $h + k + l = 3h, 3k, 3l$;

romboedri (forme di 1° ordine) $\{hhl\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$...

diretti per $h < l$ (fig. 119), $\{001\}$...
inversi per $h > l$ (fig. 120), $\{110\}$...

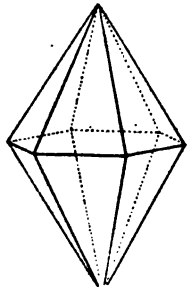


Fig. 118.

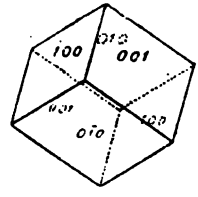


Fig. 119.

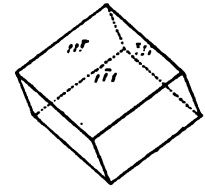


Fig. 120.

prismi diesagoni (forme di 3° ordine) $\{hkl\}$, essendo $h + k + l = 0$ (fig. 121);
prisma esagono di 2° ordine $\{10\bar{1}\}$ (fig. 123);
prisma esagono di 1° ordine $\{1\bar{2}1\}$ (fig. 122);
pinacoide basale $\{111\}$ (fig. 121, 122, 123).

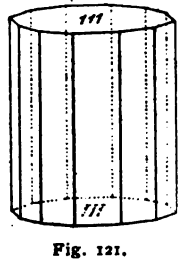


Fig. 121.

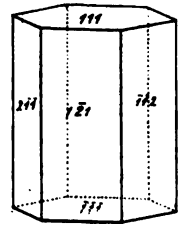


Fig. 122.

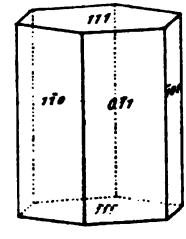


Fig. 123.

Negli esempi che seguono è soppresso il rapporto degli assi, che è $a : b : c = 1 : 1 : 1$.

Arsenico As, metallico bianco.

$$\alpha = \beta = \gamma = 85°.38', \quad (100) : (010) = 94°.56'.$$

Fig. 124 con il romboedro fondamentale r $\{100\}$, il pinacoide basale c $\{111\}$.

Selenio Se, metallico bianco, le cui costanti sono incerte.

Fig. 125 con il romboedro fondamentale r {100}, il prisma esagono di 1° ordine m {$\bar{2}$11}.

Tellurio Te.

$$\alpha = \beta = \gamma = 86°.39'; \quad (100):(010) = 93°.10'$$

I cristalli sono somiglianti a quelli del selenio.

Ematite Fe_2O_3.

$$\alpha = \beta = \gamma = 85°.42', \quad (100):(010) = 94°.0'.$$

Fig. 126 con l'isosceloedro n {3$\bar{1}$1} e i romboedri diretti u {211} r {100}.

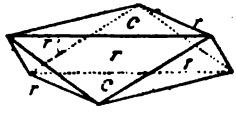


Fig. 124.

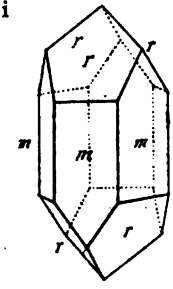


Fig. 125.

Corindone Al_2O_3.

$$\alpha = \beta = \gamma = 85°.42'\,{}^1/_2, \quad (100):(010) = 93°.59'\,{}^1/_3.$$

Fig. 127 con l'isosceloedro n {3$\bar{1}$1}, il romboedro diretto r {100}, il prisma esagonale di 2° ordine a {1$\bar{1}$0} e il pinacoide basale c {111}.

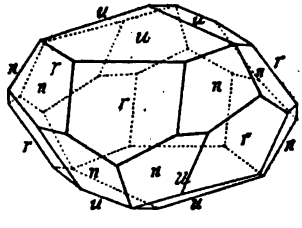


Fig. 126.

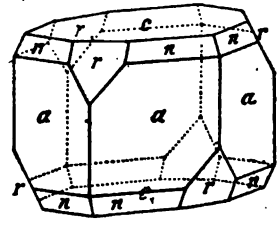


Fig. 127.

Come si vede, le costanti e le figure cristalline del corindone sono molto analoghe a quelle dell'ematite.

Brucite $Mg(OH)_2$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 81°.12', \quad (100):(010) = 97°.37'\,{}^1/_2.$$

Fig. 128 con il romboedro diretto r {100} e il pinacoide c {111}.

Fig. 129 con il romboedro diretto r {100}, il romboedro inverso $p_{\frac{1}{2}}^{-}$ {311} e il pinacoide c {111}.

Nitrato di sodio $NaNO_3$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 102°.41' \tfrac{1}{2}, \quad (100):(010) = 73°.38' {}^{2}/_{3}.$$

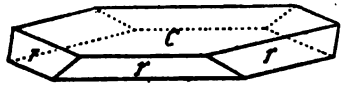


Fig. 128.

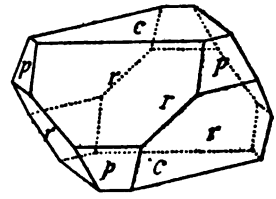


Fig. 129.

Fig. 130 con il romboedro diretto fondamentale r {100}.

Calcite $CaCO_3$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 101°.55', \quad (100):(010) = 74°.55'.$$

Questo minerale presenta un grandissimo numero di forme e di

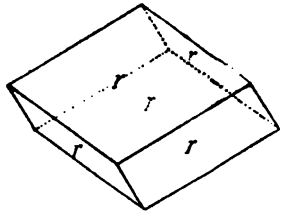


Fig. 130.

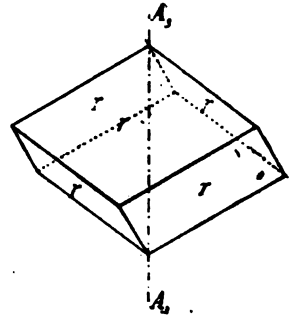


Fig. 131.

figure; nessun'altra sostanza può per questo riguardo stare in paragone colla calcite.

Fig. 131 con il romboedro fondamentale (diretto) r {100}.

La calcite in figure così semplici assomiglia molto al nitrato di sodio. È notevole che le due sostanze sono vicinissime fra di loro per molte costanti fisiche.

Fig. 132 con il romboedro inverso f {111}.

Fig. 133 con il romboedro inverso g {110}.

Fig. 134 con il prisma esagono di 1° ordine m {1$\bar{2}$1} e il romboedro diretto r {100}.

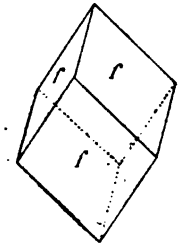


Fig. 132.

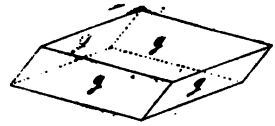


Fig. 133.

Fig. 135 con il prisma esagono di 2° ordine a {1$\bar{1}$0} e il romboedro diretto r {100}.

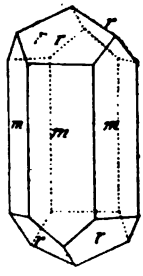


Fig. 134.

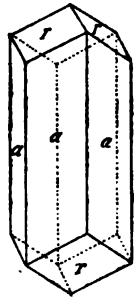


Fig. 135.

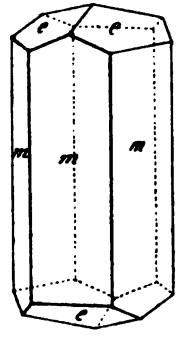


Fig. 136.

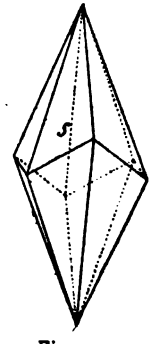


Fig. 137.

Fig. 136 con il prisma esagono di 1° ordine m {1$\bar{2}$1} e il romboedro inverso e {110}.

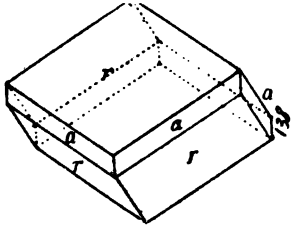


Fig. 138.

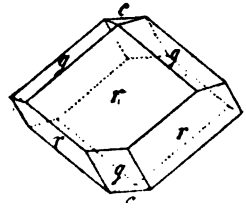


Fig. 139.

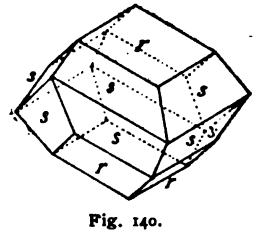


Fig. 140.

Fig. 137 con lo scalenoedro s {20$\bar{1}$}.

Fig. 138 con il prisma di 2° ordine $a\{110\}$ e il romboedro diretto $r\{100\}$.

Fig. 139 con il romboedro diretto $r\{100\}$, l'inverso $g\{110\}$ e il pinacoide $c\{111\}$.

Fig. 140 con lo scalenoedro $s\{50\bar{4}\}$ e il romboedro diretto $r\{100\}$.

Fig. 141 con il prisma di 1° ordine $m\{1\bar{1}1\}$ e il romboedro inverso $e\{110\}$.

Fig. 142 con il prisma di 1° ordine $m\{1\bar{1}1\}$ e il romboedro diretto $r\{100\}$.

Fig. 143 con il prisma esagono di 1° ordine $m\{\bar{2}11\}$, il romboedro inverso $e\{110\}$ e il pinacoide $c\{111\}$.

I carbonati che seguono, benchè vicini alla calcite per le costanti e le proprietà fisiche, si distinguono notevolmente da essa per la straordinaria povertà di forme e di combinazioni.

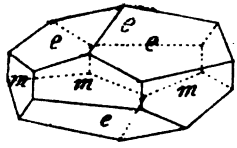


Fig. 141.

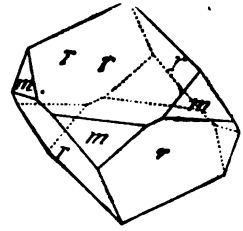


Fig. 142.

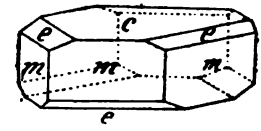


Fig. 143.

Magnesite $MgCO_3$ (anche Giobertite).

$\alpha = \beta = \gamma = 103°.21' \frac{1}{2}$, (100): (010) = 72°.31'.

Diallogite $MnCO_3$.

$\alpha = \beta = \gamma = 102°.50'$, (100): (010) = 73°.24'.

Siderite $FeCO_3$.

$\alpha = \beta = \gamma = 103°.4' \frac{1}{2}$, (100): (010) = 72°.59'.

Smithsonite $ZnCO_3$.

$\alpha = \beta = \gamma = 103°.28'$, (100): (010) = 72°.19'.

Carbonato di Cadmio $CdCO_3$.

$\alpha = \beta = \gamma = 102°.30'$, (100): (010) = 73°.58'.

La *sferocobaltite* $CoCO_3$ e la *zaratite* $NiCO_3$ appartengono a questo gruppo di carbonati, detto *gruppo isomorfo*. *Manganocalcite, cobaltocalcite, zincocalcite, plumbocalcite* sono miscele isomorfe o cristalli misti appartenenti allo stesso gruppo.

Cromato doppio di potassio e sodio $K_2 Na (Cr O_4)_2$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 88°.28', \ (100) : (010) = 91°.29' \tfrac{1}{2}.$$

Fig. 144 con il romboedro diretto r {100}, l'inverso y {221} e il pinacoide basale e {111}.

Aftitalite (glaserite) $K_3 Na (SO_4)_2$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 87°.58', \ (100) : (010) = 91°.58'.$$

Fig. 145 con il romboedro diretto r {100} e l'inverso y {221}.

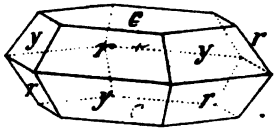


Fig. 144.

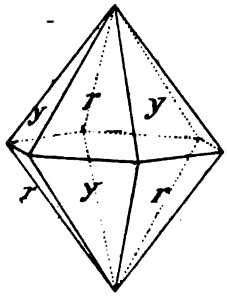


Fig. 145.

10ª *Classe romboedrica.*

La forma generale è un *romboedro* (forma di 3° ordine) (fig. 112) avente sei facce due a due parallele, che sono:

(hkl), (lhk), (klh)
$(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{l}\bar{h}\bar{k})$, $(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$ romboedro destro;

ovvero

(khl), (hlk), (lkh)
$(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{l}\bar{k})$, $(\bar{l}\bar{k}\bar{h})$ romboedro sinistro.

La fig. 112 dimostra che assi binari e piani di simmetria non possono esserci. Onde questa classe va distinta per *due soli elementi di simmetria, l'asse ternario* $A_3 A_3$ (fig. 111) e *il centro d'inversione*. Il complesso di questi due elementi si chiama *asse speculare senario*, o semplicemente *inversione senaria*.

Assegnando ad h, k, l valori speciali, si ricavano tutte le possibili forme, che sono romboedri, prismi e il pinacoide basale, ossia:

romboedri di 3° ordine {hkl}, {khl}...
» di 2° ordine {hkl}, {khl}... $h + k + l = 3h$
» di 1° ordine {hhl}, {100}, {110}..
diretti e inversi.

prismi esagoni di 3° ordine $\{hkl\}$, $\{\bar{h}kl\}$... $h + k + l = 0$;
prisma esagono di 2° ordine $\{11\bar{2}0\}$;
prisma esagono di 1° ordine $\{\bar{2}11\}$;
pinacoide basale $\{111\}$.

La forma unitaria è o il pinacoide $\{111\}$, ovvero il romboedro $\{\bar{1}11\}$.

Negli esempi che seguono non vien ripetuto il rapporto degli assi $a : b : c = 1 : 1 : 1$.

Dolomite $Mg\,Ca\,(CO_3)_2$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 102°.53', \quad (100) : (010) = 73°.19' \tfrac{1}{2}.$$

Fig. 146 con il romboedro fondamentale diretto r $\{100\}$.

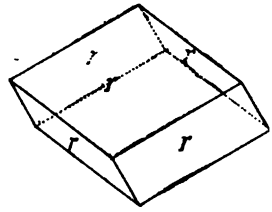


Fig. 146.

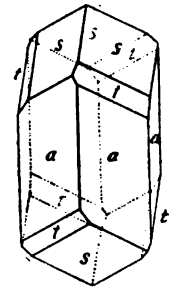


Fig. 147.

Ancherite $Ca\,Fe\,(CO_3)_2$.

Le costanti dell'ancherite sono molto vicine a quelle della dolomite. In natura sono più frequenti le miscele di questi due composti che i composti stessi.

Dioptasio $Cu\,H_2\,Si\,O_4$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 111°.42', \quad (100) : (010) = 54°.5'.$$

Fig. 147 con il romboedro di 1° ordine inverso s $\{\bar{1}11\}$, il romboedro di 3° ordine t $\{2\bar{1}0\}$ e il prisma esagono di 2° ordine a $\{11\bar{2}0\}$.

Fenacite $Be_2\,Si\,O_4$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 108°.1', \quad (100) : (010) = 63°.28'.$$

Fig. 148 con i romboedri di 3° ordine x $\{12\bar{1}\}$, s $\{20\bar{1}\}$, il romboedro diretto r $\{100\}$, l'inverso d $\{110\}$, il prisma di 2° ordine a $\{\bar{1}10\}$ e quello di 1° ordine m $\{\bar{2}11\}$.

UNIV. OF CALIFORNIA

Ilmenite $Fe\,Ti\,O_3$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 85°.8', \quad (100):(010) = 94°.29'.$$

Fig. 149 con il romboedro di 1° ordine diretto *r* {100}, inverso *s* {$\bar{1}11$}, di 2° ordine *n* {131} e il pinacoide *c* {111}.

I cristalli di ilmenite sono molto simili a quelli di ematite e del corindone con le suddette costanti. Ma la loro analogia si ferma solo a questo carattere, non essendo la loro struttura cristallina la stessa, stante la loro diversa simmetria.

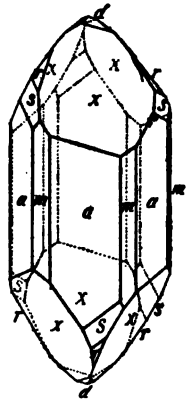


Fig. 148.

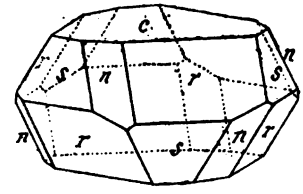


Fig. 149.

11ª *Classe trapezoedrico-trigonale.*

La forma generale è un *trapezoedro* (forma di 3° ordine) (fig. 113, pag. 91), avente sei facce, che sono:

(hkl), $(k\bar{l}h)$, $(\bar{l}hk)$
$(h\bar{l}\bar{k})$ $(\bar{l}\bar{k}h)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$ trapezoedro destro;

ovvero

(khl), (hlk), (lkh)
$(\bar{l}h\bar{k})$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$ trapezoedro sinistro.

Risulta dalla fig. 113 messa in confronto con la fig. 111 che gli elementi di simmetria sono: *un asse di simmetria ternario* e *tre assi di simmetria binari* ad esso perpendicolari e facenti fra loro 120°. La forma unitaria è o il pinacoide {111}, o il romboedro {$\bar{1}11$}.

Assegnando ad *h*, *k*, *l* valori speciali si ricavano le possibili forme che sono le seguenti:

trapezoedri trigoni (forme di 3° ordine):
{*hkl*} destri (fig. 150), {*khl*} sinistri (fig. 151);
isosceloedri trigoni (forme di 2° ordine):
{*hkl*} destri (fig. 152), {*khl*} sinistri (fig. 153); $h + k + l = 3h$;

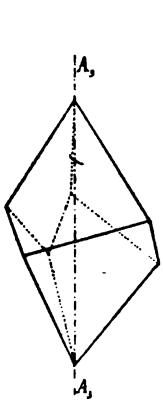


Fig. 150.

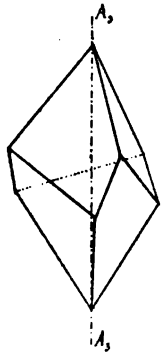


Fig. 151.

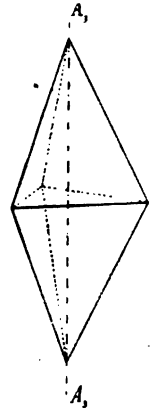


Fig. 152.

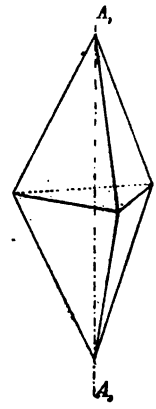


Fig. 153.

romboedri (forme di 1° ordine) {*hhl*} (fig. 119, 120);
prismi ditrigoni (forme di 3° ordine):
{*hkl*} destri (fig. 154), {*khl*} sinistri (fig. 155);
prismi trigoni {1$\bar{1}$0} (fig. 156) e {$\bar{1}$10} (fig. 157) (forme di 2° ord.).;

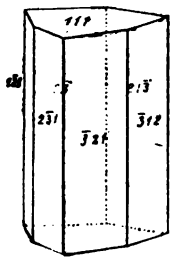


Fig. 154.

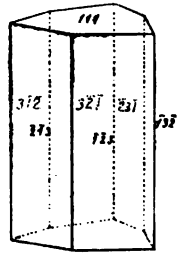


Fig. 155.

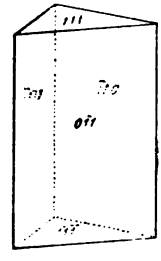


Fig. 156.

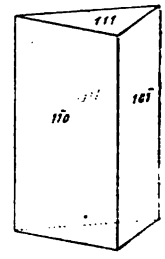


Fig. 157.

prisma esagono (forma di 1° ord.) {$\bar{2}$11} (fig. 123);
pinacoide basale {111} (fig. 154, 155)...

Negli esempi seguenti è tralasciato il rapporto degli assi, che è $a : b : c = 1 : 1 : 1$.

Cinnabro Hg S.

$$\alpha = \beta = \gamma = 92°.30', \quad (110):(010) = 87°.23'.$$

Fig. 158 con i romboedri inversi r_1 {22$\bar{1}$}, i {33$\bar{1}$}, prisma esagono m {$\bar{2}$11} e pinacoide {111}.

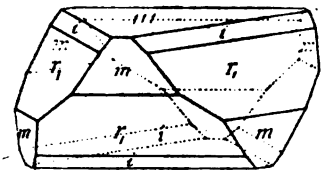


Fig. 158.

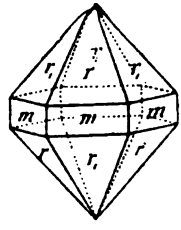


Fig. 159.

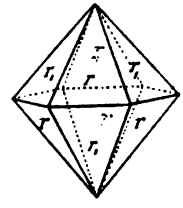


Fig. 160.

Quarzo Si O_2.

$$\alpha = \beta = \gamma = 93°.56' \tfrac{1}{2}, \quad (100):(010) = 85°.46'.$$

Fig. 159 con i romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$} e il prisma esagono m {$\bar{2}$11}.

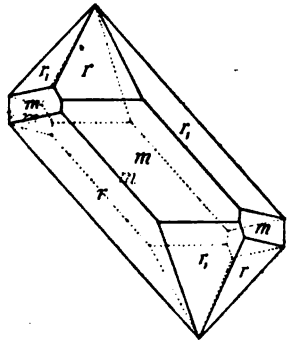


Fig. 161.

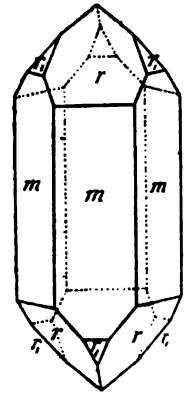


Fig. 162.

Fig. 160 con i due romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$}.

Fig. 161 con i romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$} e il prisma esagono m {$\bar{2}$11}.

Fig. 162 con i romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$} meno sviluppato del primo e il prisma esagono m {$\bar{2}$11}.

Fig. 163 con i romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$}, isosceloedro trigono s {41$\bar{2}$}, trapezoedro destro x {$\bar{4}$12} e prisma esagono m {$\bar{2}$11}.

Il quarzo con trapezoedri destri si chiama destrorso.

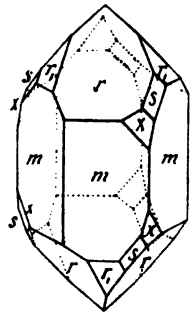


Fig. 163.

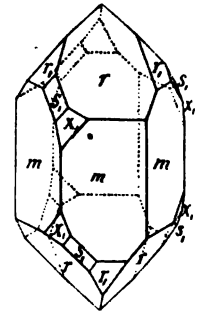


Fig. 164.

Fig. 164 con i romboedri diretto r {100}, inverso r_1 {22$\bar{1}$}, isosceloedro trigono s_1 {4$\bar{2}$1}, trapezoedro sinistro x_1 {$\bar{4}$21} e prisma esagono m {$\bar{2}$11}.

Il quarzo con trapezoedri sinistri si chiama sinistrorso. Destro e sinistro non sono che immagini speculari l'uno dell'altro; si dicono *enantiomorfi*.

12ª *Classe piramidale-ditrigonale.*

La forma generale è una *piramide ditrigona* avente 6 facce (fig. 114, pag. 91), limitanti l'una o l'altra estremità del cristallo. Le 6 facce sono:

$$(hkl),\ (khl),\ (klh),\ (hlk),\ (lhk),\ (lkh),\ \text{positive},$$

ovvero

$$(h\bar{k}l),\ (\bar{k}hl),\ (\bar{k}lh),\ (h\bar{l}k),\ (lh\bar{k}),\ (l\bar{k}h),\ \text{negative}.$$

Dalla fig. 114 risulta che gli elementi di simmetria sono quattro, l'*asse di simmetria ternario* A_3 A_3 polare (fig. 111), e *tre piani di simmetria* giacenti in A_3 A_3 e facenti fra loro l'angolo di 120°. Assegnando agli indici h, k, l valori speciali, si ottengono le possibili forme, che sono le seguenti:

Piramidi ditrigone (forme di 3° ordine) $\{hkl\}$ positive (fig. 165 e 166), $\{h\bar{k}l\}$ negative (fig. 165 e 166);

Piramidi esagone (forme di 2° ordine) $\{hkl\}$ positive (fig. 169 e 170), $\{\bar{h}\bar{k}l\}$ negative: $h + k + l = 3h$...;

Piramidi trigone (forme di 1° ordine) $\{hhl\}$ positive (fig. 167 e 168), $\{\bar{h}\bar{h}l\}$ negative (fig. 167 e 168);

Prismi ditrigoni (forme di 3° ordine) $\{hkl\}$ e $\{\bar{h}\bar{k}l\}$: $h + k + l = 0$ (fig. 166);

Prisma esagono (forma di 2° ordine) $\{1\bar{1}0\}$ (fig. 170);

Prismi trigoni (forme di 1° ordine) $\{\bar{2}11\}$ e $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ (fig. 168);

Pedi basali (111) positivo, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ negativo.

Fig. 165.

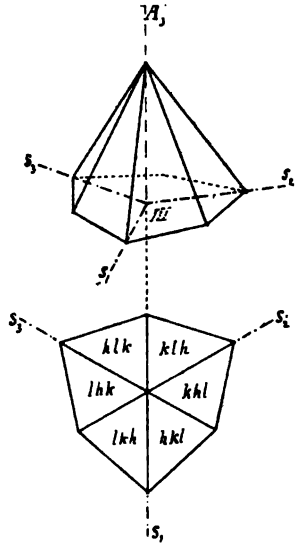


Fig. 166.

Fig. 167.

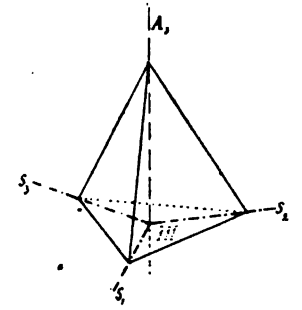
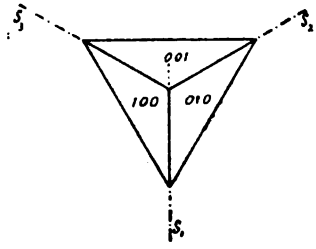


Fig. 168.



Le forme unitarie sono i pedi (111), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ovvero le piramidi trigone $\{111\}$ e $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

Negli esempi che seguono non viene ripetuto il rapporto degli assi $a:b:c = 1:1:1$.

Tormalina Al_3H_2 (⅓ Al. . ½ Mg . ½ Fe . Na . Li) $B_2O_5H_2(SiO_4)_4$.

$$\alpha = \beta = \gamma = 113°.58', \quad (100):(010) = 46°.52'.$$

Fig. 171 con la piramide trigona (di 1° ordine) positiva diretta r {100}, la piramide trigona (di 1° ordine) positiva inversa e {111}, la piramide trigona (di 1° ordine) negativa diretta ρ {100}, la piramide trigona (di 1° ordine) negativa inversa δ {110}, il prisma esagono (di 2° ordine) a {110}, il prisma trigono (di 1° ordine) m {211}.

Pirargirite $Ag_3 Sb S_3$ o argento rosso cupo.

$$\alpha = \beta = \gamma = 104°.1', \quad (100) : (010) = 71°.22'.$$

Fig. 172 con la piramide ditrigona (di 3° ordine) positiva t {130}, la piramide ditrigona negativa α {$\bar{2}3\bar{4}$}, la piramide trigona (di 1° ord.) negativa ρ {100}, il prisma esagono (di 2° ordine) a {110}.

Fig. 169.

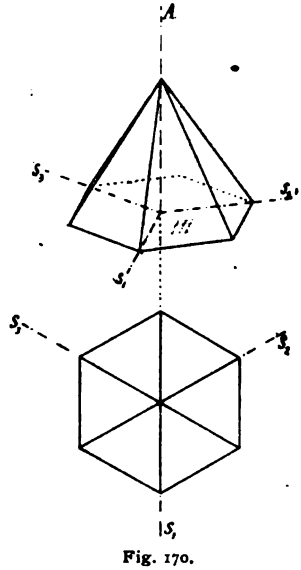


Fig. 170.

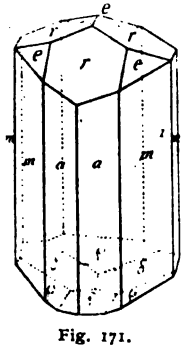


Fig. 171.

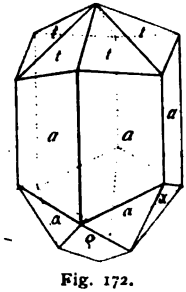


Fig. 172.

Proustite $Ag_3 As S_3$ o argento rosso vivo.

$$\alpha = \beta = \gamma = 103°.32', \quad (100) : (010) = 72°.12'.$$

I cristalli di proustite sono molto analoghi a quelli della pirargirite, nondimeno in quelli si riscontra sempre eguali terminazioni, che mancano spesso in questi ultimi. Si può tuttavia concludere dalle loro proprietà fisiche che proustite e pirargirite hanno la stessa struttura.

13ª *Classe piramidale-trigonale.*

La forma generale è una *piramide trigona* avente tre facce (fig. 115, 173, 174) limitanti l'una o l'altra estremità del cristallo. Le tre facce sono:

	(hkl), (klh), (lhk)	positive	destre
ovvero	(khl), (hlk), (lkh)		sinistre
ovvero			
	$(h\bar{k}l)$, $(\bar{k}lh)$, $(l\bar{h}\bar{k})$	negative	destre
o infine	$(\bar{k}hl)$, $(h\bar{l}\bar{k})$, $(l\bar{k}h)$		sinistre.

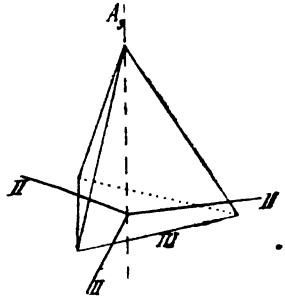


Fig. 173.

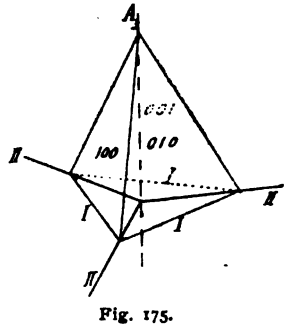


Fig. 175.

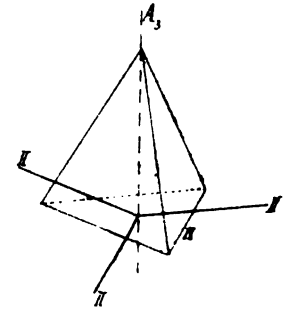


Fig. 177.

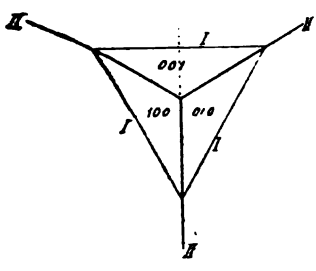


Fig. 174.

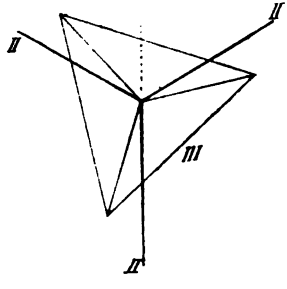


Fig. 176.

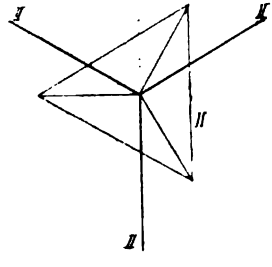


Fig. 178.

Da queste forme risulta che i cristalli appartenenti a questa classe hanno un solo elemento di simmetria, l'asse ternario A_3 A_3

(fig. 111, pag. 91), *polare*. Le forme unitarie sono i pedi (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ovvero le piramidi trigone {111}, {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}....

Dando ad h, k, l valori speciali si ottengono le possibili forme, che sono le seguenti:

Piramidi trigone (di 3° ordine):
{hkl} destre {khl} sinistre, positive;
{$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$} destre, {$\bar{k}\bar{h}\bar{l}$} sinistre, negative;

Piramidi trigone (di 2° ordine) $h + k + l = 3h,\ 3k,\ 3l$:
{hkl} destre, {khl} sinistre, positive;
{$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$} destre, {$\bar{k}\bar{h}\bar{l}$} sinistre, negative;

Piramidi trigone (di 1° ordine):
{hhl} positive, {$\bar{h}\bar{h}\bar{l}$} negative;

Prismi trigoni (di 3° ordine), $h + k + l = 0$:
{hkl} destri, {khl} sinistri;

Prismi trigoni (di 2° ordine):
{$1\bar{1}0$} destri, {$\bar{1}10$} sinistri;

Prismi trigoni (di 1° ordine):
{$11\bar{2}$} destri, {$\bar{1}\bar{1}2$} sinistri;

Pedi basali (111) positivo, ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) negativo.

Nell'esempio seguente è soppresso il rapporto degli assi $a : b : c = 1 : 1 : 1$.

Perjodato di sodio $Na_2 J_2 O_8 + 6$ aq.

$$\alpha = \beta = \gamma = 94°.9',\ (100) : (010) = 85°.34'.$$

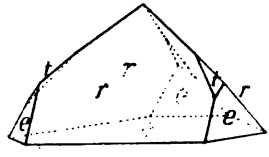


Fig. 179.

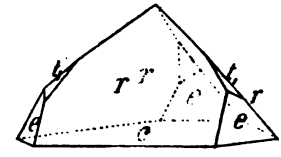


Fig. 180.

Fig. 179 col pedio basale negativo c ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), la piramide trigona (di 3° ordine) t {83$\bar{1}$} sinistra positiva, la piramide trigona (di 1° ord.) positiva e {11$\bar{1}$}, la piramide trigona positiva fondamentale r {100}.

Fig. 180 col pedio basale negativo c ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), la piramide trigona (di 3° ordine) positiva destra t_1 {$\bar{1}$83}, la piramide trigona positiva e {11$\bar{1}$}, la piramide trigona positiva fondamentale r {100}.

Le due fig. 179 e 180 sono immagini speculari l'una dell'altra, l'una destrorsa, l'altra sinistrorsa. Si dicono *enantiomorfe*. Questa distinzione si fa anche alla stessa sostanza, secondo che cristallizzi nel verso destrorso o nel verso sinistrorso.

Osservazione al sistema trigonale. — La scelta delle facce fondamentali e della faccia unitaria in questo sistema è subordinata al carattere della simmetria, ossia le tre facce fondamentali devono essere inclinate verso l'asse ternario e la faccia unitaria ad esso perpendicolare senza riguardo al loro sviluppo massimo o no, e quindi senza riguardo alla struttura dei cristalli. Ciò contraddice alla legge di Hauy-Curie, ma non vi si può porre rimedio. Vi sono cristalli del trigonale nei quali questa scelta delle facce fondamentali è perfettamente corretta; per altri invece la scelta dovrebbe propriamente cadere nelle facce di un prisma esagono di 1° o di 2° ordine e del pinacoide basale, tale essendo l'accrescimento di essi che con la loro struttura si collega. Fra siffatti cristalli potrebbero entrare il corindone (fig. 127), la tormalina (fig. 171), l'argento rosso e altri. Le numerosissime figure del quarzo (fig. 161-164) provano che anche il quarzo può entrare in questa serie, benchè ne manchi la base {111}. Questo inconveniente è stato lamentato già nei precedenti sistemi, poichè a ciascuno di essi si addicono diverse strutture non rappresentabili con proprio simboleggiamento. Si è creduto di girare le difficoltà assimilando le classi del sistema trigonale in tutto o in parte con quello del sistema esagonale. Ma così facendo si ottenne di applicare gli stessi indici a facce che non hanno nè lo stesso sviluppo nè lo stesso accrescimento perpendicolare, vale a dire si raggiunse un inconveniente doppio.

V. Sistema dimetrico

o sistema *tetragonale*.

Carattere:

$$\alpha = \beta = \gamma = 90°; \qquad a : b : c = 1 : 1 : N_2;$$

perciò le costanti fondamentali dei cristalli appartenenti a questo sistema si riducono semplicemente ad $a : c = 1 : N_2$.

È facile rendersi ragione che l'accrescimento perpendicolare di una faccia generale (hkl) $A' B' C'$ (fig. 183) è lo stesso come quello della faccia (khl) $A_1' B_1' C'$ avente la stessa area e gli stessi indici;

ed esso perciò si ripete in 16 facce aventi gli stessi indici, come nella fig. 183, che sono:

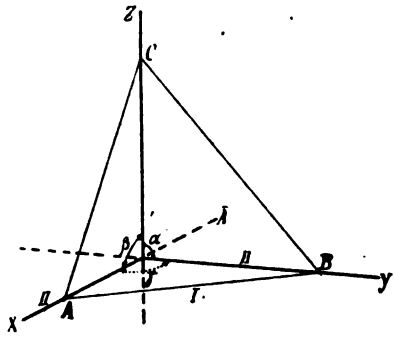


Fig. 181.

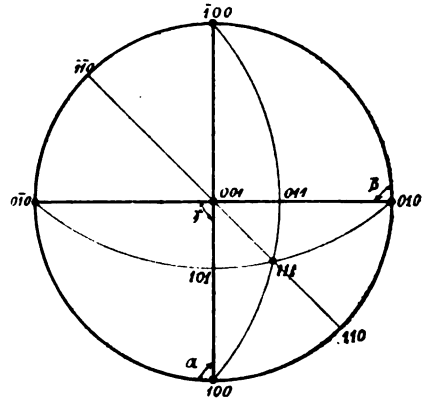


Fig. 182.

(hkl), (khl), $(k\bar{h}l)$, $(\bar{k}hl)$, $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{k}h\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(k\bar{h}\bar{l})$, $(hk\bar{l})$, $(kh\bar{l})$.

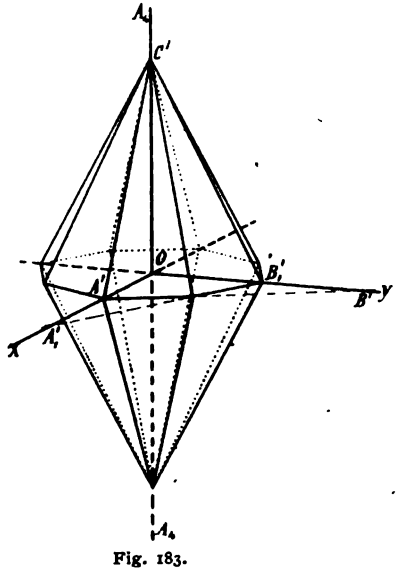


Fig. 183.

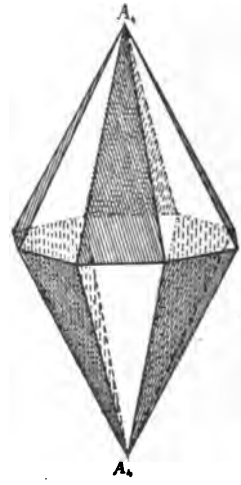


Fig. 184.

Il massimo numero di facce, alle quali può competere lo stesso carattere fisico è dunque 16, sopra indicate; esse, quando sono di carattere fisico eguale, costituiscono una forma che prende il nome di *bipiramide ditetragona*, fig. 183.

Ma le facce di carattere fisico eguale si possono ridurre alla metà o alla quarta parte. Le facce dello stesso carattere fisico in numero di 8 possono essere disposte come nella fig. 184, cioè formare un *trapezoedro tetragono*, o come nella fig. 185, e formare una *bipiramide tetragona*, o come nella fig. 186, e formare una *piramide ditetragona*, o infine come nella fig. 188 cioè formare uno *scalenoedro tetragono*. Se le facce di carattere fisico si riducono a quattro, esse formano o una *piramide tetragona* come nella fig. 187, ovvero un *bisfenoide tetragono* come nella fig. 189 e fig. 227, 228, pag. 125.

Da qui segue che nel sistema dimetrico sono possibili sette classi, le quali si sogliono distinguere in due gruppi, cioè:

1° gruppo: *Classe bipiramidale ditetragonale, trapezoedrica tetragonale, bipiramidale tetragonale, piramidale ditetragonale, piramidale tetragonale;*

2° gruppo: *Classe scalenoedrico-tetragonale, bisfenoidale tetragonale.*

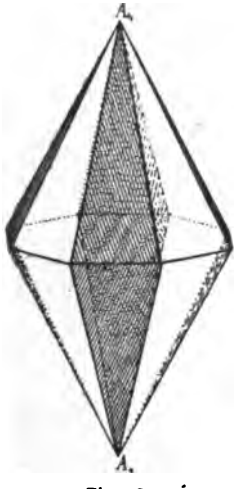


Fig. 185.

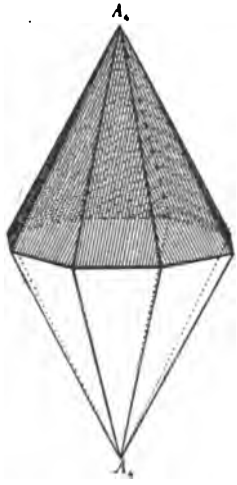


Fig. 186.

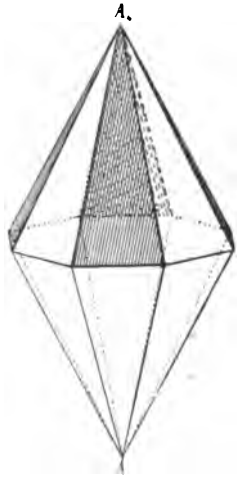


Fig. 187.

Le forme indicate nelle fig. 183, 184, 185, 186 e 187 entrano in posizione di ricoprimento con una rotazione di 90°, e non meno, attorno alla retta $A_4\ A_4$; onde le cinque classi appartenenti al 1° gruppo hanno un *asse 4-rio di simmetria*. Le forme indicate nelle fig. 188 e 189 non si portano, con una semplice rotazione di 90°, in posizione di ricoprimento, ma con rotazione di 90°, e non meno, attorno ad $A_{\frac{4}{2}}$ unitamente ad una riflessione simultanea nel piano ad esso normale; onde le due classi appartenenti al 2° gruppo

hanno un *asse 4-rio speculare*. Le dette due operazioni simultanee, rotazione e riflessione, si conoscono come una *inversione 4-ria*, essendo il centro una inversione 2-ria. L'asse 4-rio si chiama *asse principale* del cristallo.

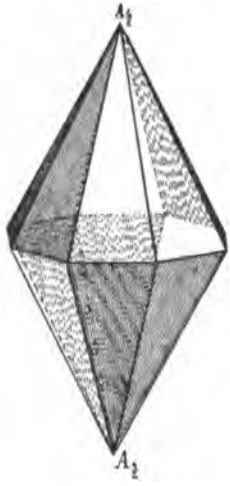


Fig. 188.

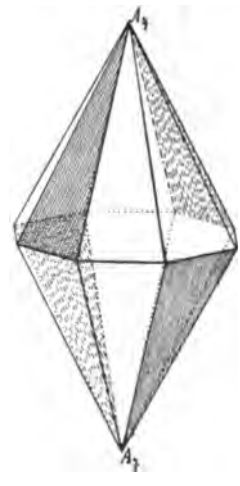


Fig. 189.

Per la comprensione e la classificazione delle forme appartenenti a questo sistema si sogliono distinguere le facce, zone e forme in ordini.

Ogni zona in (001) fig. 181, contenente una delle facce (111), ($1\bar{1}1$), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}1$) è di 1° ordine. Esse hanno per simboli [110] e [$1\bar{1}0$].

Facce contenenti una zona di 1° ordine sono di 1° ord. Così

$$(hhl),\ (h\bar{h}l),\ (\bar{h}hl),\ (\bar{h}\bar{h}l).....$$

Zone di 2° ordine sono le zone fondamentali [100] e [010].

Facce di 2° ordine sono contenute in zone di 2° ordine ed hanno per simboli (hol), (ohl), ($\bar{h}ol$).....

Zone che non siano nè di 1° nè di 2° ordine si dicono di 3° ordine. Facce contenute in zone di 3° ordine sono di 3° ordine. Forme di 1°, 2° o 3° ord. sono costituite da facce rispettivamente di eguale ordine.

È facile vedere che ogni zona ad indici semplici perpendicolare all'asse principale trae seco la faccia ad essa perpendicolare avente parimenti indici semplici. Infatti la zona [$h\bar{k}o$] è perpendicolare alla faccia ($\bar{h}ko$).

I Gruppo
ad asse di simmetria 4-rio.

14ª *Classe bipiramidale ditetragonale.*

La forma generale è una *bipiramide ditetragona*, fig. 183, con le 16 facce

$$(hkl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}kl),\ (\bar{h}\bar{k}l'),\ (khl),\ (k\bar{h}l),\ (\bar{k}hl),\ (\bar{k}\bar{h}l'),$$
$$(\bar{h}\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (h\bar{k}\bar{l}),\ (hk\bar{l}),\ (\bar{k}h\bar{l}),\ (\bar{k}\bar{h}\bar{l})\ \ (k\bar{h}\bar{l}),\ (khl);$$

le quali vanno in posizione di ricoprimento oltre che come effetto di una rotazione di 90°, e non meno, attorno all'asse $A_4\,A_4$ (che è *apolare*) fig. 183, ancora con rotazione di 180°, e non meno, attorno ad uno dei 4 assi A_2, A_2, A_2' e A_2' che perciò sono *assi di simmetria 2-ri*, due a due equivalenti, perpendicolari ad A_4, fig. 190, e ortogonali fra loro. Inoltre i cristalli di questa classe sono simmetrici per rispetto a *piani di simmetria* perpendicolari rispettivamente agli assi binari. Complessivamente gli elementi di simmetria sono 11, vale a dire: *un asse 4-rio, due + due assi 2-ri di I e II ord., due + due piani di simmetria di II e I ord.* rispettivamente ad essi perpendicolari, *un piano di simmetria* perpendicolare all'asse 4-rio e il *centro d'inversione*.

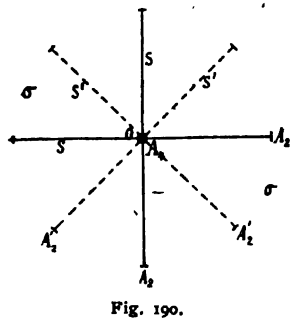


Fig. 190.

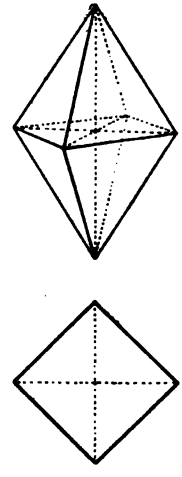


Fig. 191.

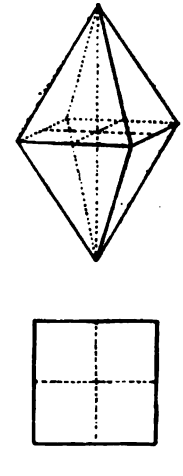


Fig. 192.

Assegnando ad h, k, l valori speciali, si ottengono le seguenti forme possibili:

bipiramidi ditetragone (forme di III ord.) {*hkl*}, fig. 193, 183,
» tetragone (» » II ») {*hol*}, » 192,
» tetragone (» » I ») {*hhl*}, » 191,
prismi ditetragoni (» » III ») {*hko*}, » 196,
prisma tetragono (» » II ») {100}, » 195,
» tetragono (» » I ») {110}, » 194,

pinacoide basale {001}, fig. 194, 195, 196.

La forma unitaria è la bipiramide tetragona di I ord. {111}.

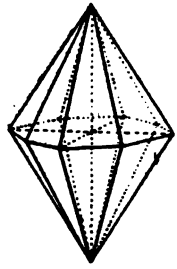
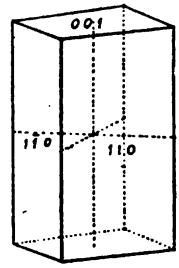


Fig. 193.



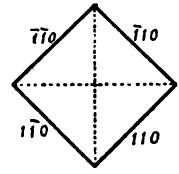
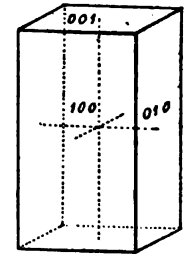


Fig. 194.



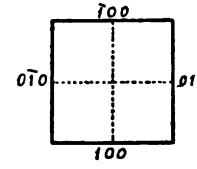


Fig. 195

Esempi:

Stagno Sn.

$$a : c = 1 : 0{,}3857$$

Fig. 197 con il prisma tetragono di I ord. *m* {110}, il prisma tetragono di II ord. *a* {100}, la bipiramide tetragona di I ord. unitaria *s* {111} e la bipiramide tetragona di II ord. *e* {101}.

Ioduro mercurico HgJ_2.

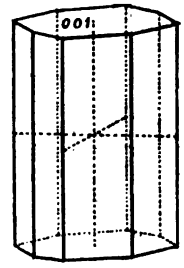
$$a : c = 1 : 2{,}008$$

con forme varie, fra le quali prevalgono {100}, {001}, {111}, {112}.

Zircone $SiZrO_4$.

$$a : c = 1 : 0{,}6391.$$

Fig. 198 con la bipiramide tetragona di I ord. $s\{111\}$ e il prisma tetragono di I ord. $m\{110\}$.



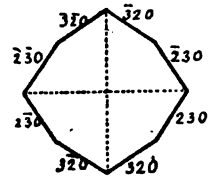


Fig. 196.

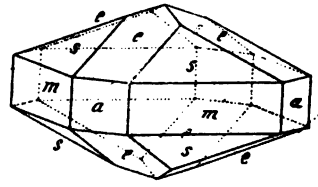


Fig. 197.

Fig. 199 con la bipiramide tetragona di I ord. $s\{111\}$ e il prisma tetragono di II ord. $a\{100\}$.

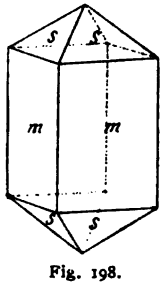


Fig. 198.

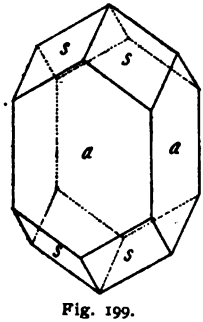


Fig. 199.

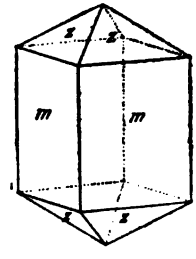


Fig. 199 *a*.

Rutilo TiO_2.

$$a : c = 1 : 0{,}6441.$$

Fig. 199 *a* con la bipiramide tetragona di I ord. $z\{111\}$ e il prisma tetragono di I ord. $m\{110\}$.

Fig. 200 con la bipiramide tetragona di I ord. $s\{111\}$, la bipiramide tetragona di II ord. $e\{101\}$, il prisma tetragono di I ord. $m\{110\}$ e il prisma tetragono di II ord. $a\{100\}$

I cristalli di rutilo sono molto vicini a quelli dello zircone e della cassiterite.

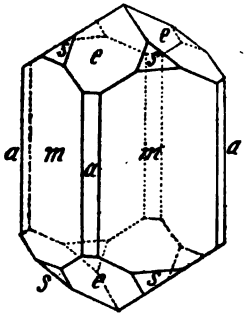


Fig. 200.

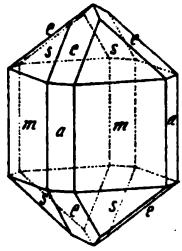


Fig. 201.

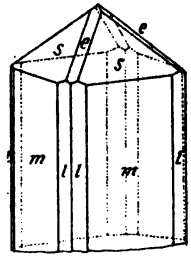


Fig. 202.

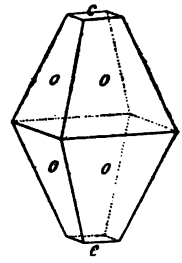


Fig. 203.

Cassiterite SnO_2.

$$a : c = 1 : 0{,}6723.$$

Fig. 201 con la bipiramide tetragona di I ord. $s\{111\}$, la bipiramide tetragona di II ord. $e\{101\}$, il prisma tetragono di I ord. $m\{110\}$ e il prisma tetragono di II ord. $a\{100\}$ come nei cristalli di rutilo.

Polianite MnO_2.

$$a : c = 1 : 0{,}6647.$$

Fig. 202 con la bipiramide tetragona di I ord. $s\{111\}$, la bipiramide tetragona di II ord. $e\{101\}$, il prisma ditetragono $l\{310\}$, e il prisma tetragono di I ord. $m\{110\}$.

Anatasio od *ottaedrite* TiO_2.

$$a : c = 1 : 1{,}7771.$$

Fig. 203 con la bipiramide tetragona di I ord. $o\{111\}$ e il pinacoide basale $c\{001\}$.

15ª *Classe trapezoedrica tetragonale.*

La forma generale è un *trapezoedro tetragono* con 8 facce, fig. 184, 204, 205, i cui simboli sono:

$$\left.\begin{matrix}(hkl),\ (k\bar{h}l),\ (\bar{k}hl),\ (h\bar{k}\bar{l}) \\ (khl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ (\bar{k}\bar{h}\bar{l})\end{matrix}\right\} \text{trapezoedro destro fig. 204}$$

ovvero

(khl), $(h\bar{k}l)$, $(\bar{k}kl)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$
$(hk\bar{l})$, $(k\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{k}h\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$ } trapezoedro sinistro fig. 205

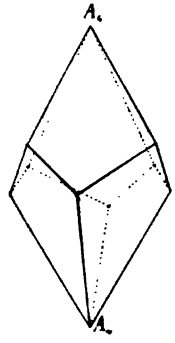


Fig. 204.

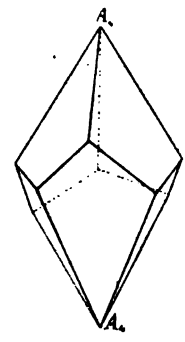


Fig. 205.

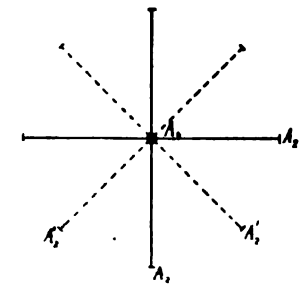


Fig. 206.

I due trapezoedri, destro e sinistro, sono immagini speculari l'uno dell'altro ossia sono enantiomorfi. Da questa disposizione delle facce eguali risulta che i cristalli non possono essere simmetrici per rispetto a piani. I loro elementi di simmetria sono un *asse* 4-*rio apolare* A_4, *due* + *due assi* 2-*ri* come nella fig. 206, A_2', A_2', A_2, A_2 situati come nella precedente classe.

Dando a h, k, l tutti i valori speciali, si ottengono le possibili forme, che sono:

trapezoedri (forme di III ord.) destri $\{hkl\}$, sinistri $\{khl\}$ fig. 204 e 205,
bipiramidi tetragone (di II ord.) $\{hol\}$, fig. 192,
bipiramidi tetragone (di I ord.) $\{hhl\}$, fig. 191,
prismi ditetragoni (di III ord.) $\{hko\}$, fig. 196,
prisma tetragono (di II ord.) $\{100\}$, fig. 195,
prisma tetragono (di I ord.) $\{110\}$, fig. 194,
pinacoide basale $\{001\}$, fig. 194, 195, 196.

La forma unitaria è la bipiramide tetragona di I ord. $\{111\}$.

Esempi:

Solfato di nichelio $NiSO_4$ + 6aq.

$a : c = 1 : 1{,}9119$.

Fig. 207 con le bipiramidi tetragone di I ord. $\omega\{112\}$ e $e\{111\}$ e il pinacoide basale $c\{001\}$.

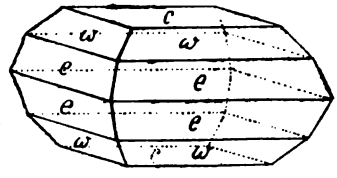


Fig. 207.

16ª *Classe bipiramidale tetragonale.*

La forma generale è una *bipiramide tetragona* di III ordine fig. 185, 208, formata di 8 facce, quattro ad ogni estremità, i cui simboli sono per la bipiramide positiva

$$(hkl),\ (h\bar{k}l),\ (\bar{h}kl),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ (hk\bar{l}),\ (h\bar{k}\bar{l}),\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (\bar{h}\bar{k}\bar{l}),$$

ovvero

$$(khl),\ (k\bar{h}l),\ (\bar{k}hl),\ (\bar{k}\bar{h}l),\ (kh\bar{l}),\ (k\bar{h}\bar{l}),\ (\bar{k}h\bar{l}),\ (\bar{k}\bar{h}\bar{l})$$

per la negativa. Oltre l'*asse di simmetria 4-rio monovalente* non vi sono che il *piano di simmetria* ad esso perpendicolare e il *centro di inversione* come nella fig. 185.

Assegnando a h, k, l valori speciali si ottengono tutte le possibili forme, vale a dire le tre specie seguenti:

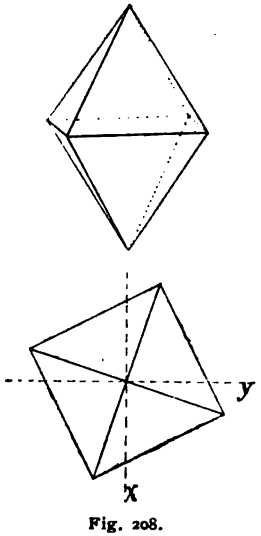


Fig. 208.

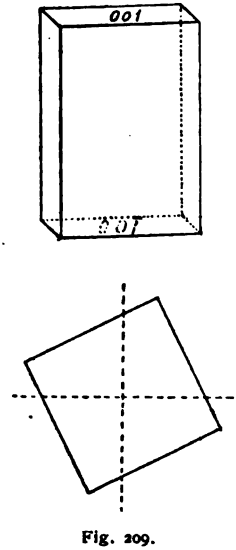


Fig. 209.

bipiramidi tetragone di III ordine positive $\{hkl\}$ fig. 208,
» » di III » negative $\{\bar{h}kl\}$,
» » di II » $\{hol\}$, fig. 192,
» » di I » $\{hhl\}$ » 191,

prismi tetragoni di III » positivi $\{hko\}$, fig. 209,
» » di III » negativi $\{\bar{h}ko\}$,
prisma tetragono di II » $\{100\}$ fig. 195,
» » di I » $\{110\}$, » 194,

pinacoide basale $\{001\}$ fig. 194, 195, 196, 209.

La forma unitaria è la bipiramide tetragona di I ord. {111}.

Esempi:

Schellite $CaWO_4$.

$$a : c = 1 : 1{,}5339.$$

Fig. 210 con le bipiramidi tetragone di III ord. $h\{313\}$, $s\{131\}$, la bipiramide tetragona di II ordine $e\{101\}$ e la bipiramide di I ord. $o\{111\}$.

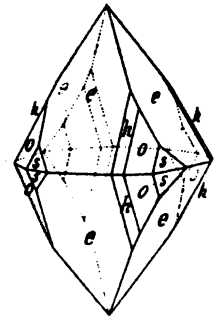


Fig. 210.

Anche la *powellite* $CaMoO_4$ cristallizza in questa classe; la sua costante $a : c = 1 : 1{,}5457$ è assai vicina a quella della Schellite.

Diversi composti chimici analoghi quali $SrMoO_4$, $SrWO_4$, $BaMoO_4$, $BaWO_4$, aventi le costanti rispettivamente

$$a : c = 1 : 1{,}5738, \quad 1 : 1{,}5582, \quad 1 : 1{,}6232 \quad \text{e} \quad 1 : 1{,}6046,$$

molto vicine, cristallizzano come la Schellite, dando anche cristalli misti.

17ª *Classe piramidale ditetragonale.*

La forma generale è una *piramide ditetragona* avente 8 facce come nella fig. 186, i cui simboli sono:

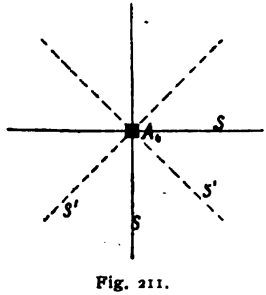


Fig. 211.

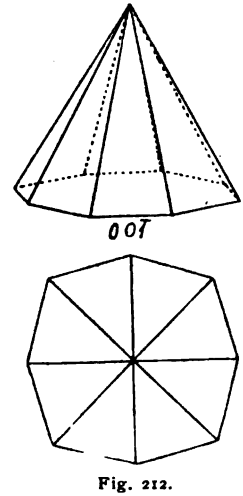


Fig. 212.

(hkl), $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, (khl), $(k\bar{h}l)$, $(\bar{k}hl)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$ positiva
(hkl), $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, (khl), $(k\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{k}hl)$, $(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$ negativa.

Piramidi tetragone si ottengono dando ad h e k valori speciali. Le forme piramidali e basali limitano l'una e l'altra estremità del cristallo.

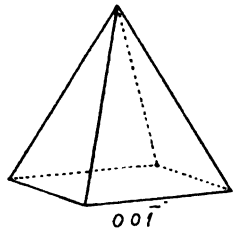
Oltre l'*asse di simmetria 4-rio* bivalente vi sono *due + due piani di simmetria* in esso giacenti, due a due equivalenti e ortogonali fra loro, come dimostra la fig. 186, pag. 111. I cristalli sono emimorfi; l'asse 4-rio è polare.

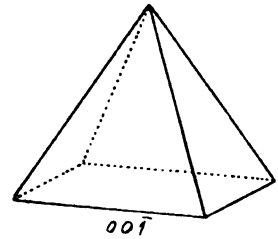
Le forme possibili sono:

piramidi ditetragone (forme di III ordine) positive $\{hkl\}$, fig. 212
» » (» di III ») negative $\{hk\bar{l}\}$,
» tetragone (» di II ») positive $\{hol\}$, fig. 214
» » (» di II ») negative $\{ho\bar{l}\}$,
» » (» di I ») positive $\{hhl\}$, fig. 213
» » (» di I ») negative $\{hh\bar{l}\}$,
prismi ditetragoni (» di III ») $\{hko\}$ fig. 196,
prisma tetragono (» di II ») $\{100\}$ » 195,
» » (» di I ») $\{110\}$ » 194,

pedi basali positivo (001), negativo (00$\bar{1}$), fig. 212, 213, 214.

La forma unitaria è la piramide tetragona di I ord. $\{111\}$ positiva o $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ negativa.





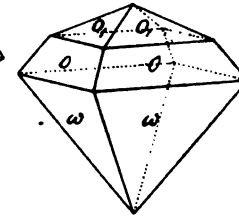


Fig. 215.

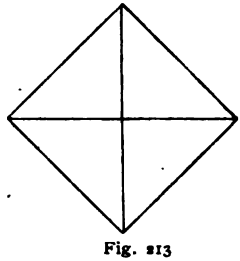


Fig. 213

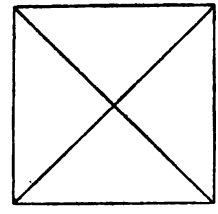


Fig. 214.

Esempio.

Fluoruro d'argento AgF + aq.

$$a : c = 1 : 1{,}1 \quad 366.$$

Fig. 215 con le piramidi tetragone di I ord. positive $o\{111\}$, $o_1\{112\}$ e la piramide tetragona di I ord. negativa $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

18ª *Classe piramidale tetragonale.*

La forma generale è una *piramide tetragona* di III ord. consistente di quattro facce che limita l'una o l'altra estremità del cristallo nella direzione dell'asse 4-rio. Le quattro facce sono:

(hkl), $(k\bar{h}l)$, $(\bar{k}hl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$ destra positiva,

ovvero

$(h\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(\bar{h}kl)$ (khl) sinistra positiva,

o

$(hk\bar{l})$, $(k\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{k}h\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ destra negativa

o infine

$(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(kh\bar{l})$ sinistra negativa.

Forme destre e sinistre sono immagini speculari le une delle altre, ossia enantiomorfe come nella fig. 187, pag. 111.

La presenza di queste piramidi tetragone dimostra che il cristallo appartenente a questa classe ha un solo elemento di simmetria, l'*asse 4-rio* polare. La forma unitaria è la piramide tetragona di I ord. {111}, o {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}.

Le forme possibili in questa classe sono di 3 specie:

piramidi tetrag. di III ord. {hkl} destre, {$\bar{k}hl$} sin. positive, figura 208 sotto
» » di III » {$hk\bar{l}$} » {$\bar{k}hl$} sin. neg. fig. 208 sotto
» » di II » {$ho\bar{l}$} positive {$ho\bar{l}$} negative, fig. 214
» » di I » {$hh\bar{l}$} positive {$hh\bar{l}$} negative fig. 213

prismi tetrag. di III » {hko} destri {$\bar{h}k$o} sinistri fig. 209,
prisma tetrag. di II » {100} fig. 195,
» » di I » {110} fig. 194,

pedi basali (001) positivo, (00$\bar{1}$) negativo, fig. 212, 213, 214.

Esempi.

Wulfenite Pb Mo O_4.

$$a : c = 1 : 1{,}5777.$$

Fig. 216 con il prisma tetragono di III ord. destro p\{430\}, le piramidi tetragone di I ord. positiva o\{111\}, negativa ω\{$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$\};

Fig. 217 con il prisma tetragono di III ord. destro p\{430\}, le

piramidi tetragone di I ord. positiva $o\{111\}$ superiore, $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ negativa inferiore, il pedio positivo (001), negativo (00$\bar{1}$).

Fig. 218 con le piramidi tetragone di III ord. negative $\sigma\{31\bar{1}\}$, $x\{43\bar{3}\}$, la piramide tetragonà di II ord. negativa $\varepsilon\{10\bar{1}\}$ e le piramidi tetragone di I ord. positiva $o\{111\}$, negativa $\omega\{1\bar{1}1\}$.

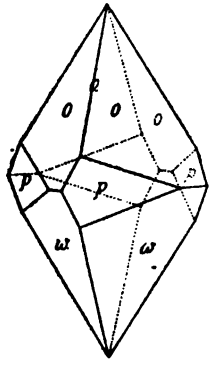


Fig. 216.

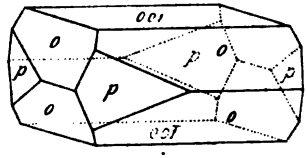


Fig. 217.

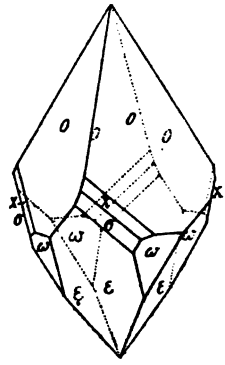


Fig. 218.

Stolzite $PbWO_4$.

$$a : c = 1 : 1{,}5606.$$

I cristalli di stolzite sono vicinissimi ai cristalli di wulfenite, nonchè le loro costanti.

Si ha anzi una serie di molibdati e di tungstati che cristallizzano nel dimetrico, le cui costanti sono vicinissime, ma non è escluso che alcuni cristallizzino nella classe bipiramidale tetragonale, altri nella classe piramidale tetragonale. Tale serie è

MoO_4Ca,	$a : c = 1 : 1{,}5457$,	WO_4Ca,	$a : c = 1 : 1{,}5268$,
Sr,	1,5738,	Sr,	1,5582
Ba,	1,6232,	Ba,	1,6046
Pb,	1,5777,	Pb	1,5606.

II Gruppo
ad asse d'inversione 4-rio.

19ª *Classe scalenoedrico-tetragonale.*

La forma generale è uno *scalenoedro tetragono* costituito di 8 facce, i cui simboli sono:

(hkl), (khl), $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{k}h\bar{l})$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(k\bar{h}\bar{l})$ positivo,

ovvero

$(h\bar{k}l)$, $(k\bar{h}l)$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{k}hl)$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(hk\bar{l})$, $(kh\bar{l})$ negativo.

rappresentati, l'uno nella fig. 220, l'altro nella fig. 221.

Da queste forme generali risulta che oltre l'*asse d'inversione*

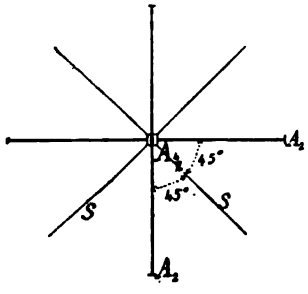


Fig. 219.

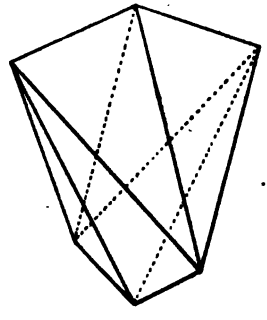


Fig. 220.

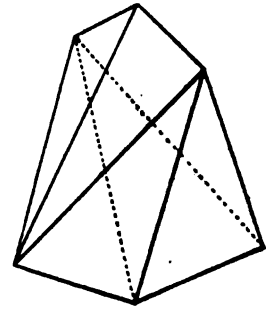


Fig. 221.

4-*rio* $A_{\frac{4}{2}}$ fig. 219, vi sono *due assi 2-ri di simmetria*, A_2, A_2, ortogonali ed equivalenti fra loro e perpendicolari all'asse principale, con *due piani di simmetria S, S*, ortogonali ed equivalenti fra loro, giacenti nell'asse principale ed inclinati su essi di 45°. L'asse d'inversione è apolare (monovalente). La forma unitaria è il bisfenoide (di I ord.) {111} ovvero {1$\bar{1}$1}.

Le forme possibili che si ottengono dando agli indici *h*, *k*, *l* valori speciali sono le seguenti:

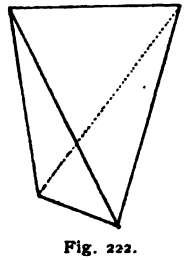


Fig. 222.

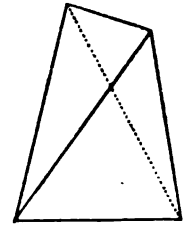


Fig. 223.

Scalenoedri tetragoni positivi $\{hkl\}$, fig. 220,
» » negativi $\{h\bar{k}l\}$, » 221,
bisfenoidi tetragoni (I ord.) positivi $\{hhl\}$, » 222,
» » negativi $\{h\bar{h}l\}$, » 223,

bipiramidi tetragone (II ord.) {*hol*}, fig. 192,
prismi ditetragoni (III ord.) {*hko*} » 196,
prisma tetragono (II ord.) {100}, » 195,
prisma tetragono (I ord.) {110}, » 194,
pinacoide basale {001}, fig. 194.

La forma unitaria è il bisfenoide tetragono di I ord. {111}, ovvero {1$\bar{1}$1}.

Esempi.

Calcopirite $FeCuS_2$.

$$a : c = 1 : 0{,}9856.$$

Fig. 224 con i bisfenoidi tetragoni $o\{111\}$ destro, $\omega\{1\bar{1}1\}$ sinistro. Vedi anche la fig. 408 con la bipiramide tetragona di II ord. $z\{021\}$.

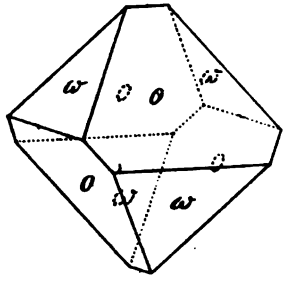


Fig. 224.

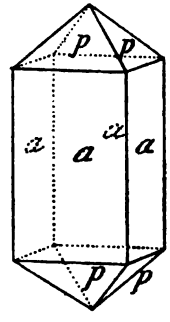


Fig. 225.

Fosfato acido potassico KH_2PO_4.

$$a : c = 1 : 0{,}9391.$$

Fig. 225 con la bipiramide tetragona di II ord. $p\{101\}$ e il prisma tetragono di II ord. $a\{100\}$.

20ª *Classe bisfenoidale-tetragonale.*

La forma generale è un *bisfenoide tetragono* limitato da 4 facce che sono:

(hkl), $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}hl)$, $(k\bar{h}\bar{l})$ destro,
(khl), $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}kl)$ sinistro, } positivi
$(\bar{h}k\bar{l})$, $(hk\bar{l})$, $(k\bar{h}l)$, $(\bar{k}hl)$ sinistro,
$(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(kh\bar{l})$, $(\bar{h}kl)$, $(h\bar{k}l)$ destro, } negativi

da cui risulta essere il cristallo fornito di un solo elemento di simmetria cioè l'*asse d'inversione* 4-*rio* apolare.

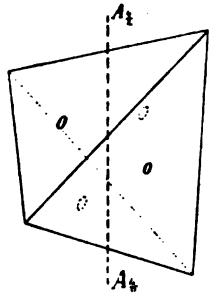


Fig. 226.

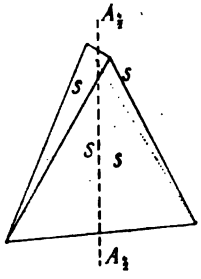


Fig. 227.

Le forme possibili in questa classe sono di tre specie, *bisfenoidi tetragoni*, *prismi tetragoni* e il *pinacoide basale*, cioè:

bisfenoidi tetragoni (III ord.) $\{hkl\}$ e $\{\bar{k}hl\}$ positivi fig. 227,
» » (III ») $\{\bar{h}\bar{k}l\}$ e $\{h\bar{k}\bar{l}\}$ negativi,
» » (II ord.) $\{hol\}$ destri $\{o\bar{h}l\}$ sinistri fig. 228,
» » (I ») $\{hhl\}$ destri $\{\bar{h}\bar{h}l\}$ sinistri fig. 226,

prismi tetragoni (III ») $\{hko\}$ destri $\{\bar{k}ho\}$ sinistri fig. 209,
prisma tetragono (II ») $\{100\}$ fig. 195
» » (I ») $\{110\}$ » 194

pinacoide basale $\{001\}$ fig. 194, 195, 196. . . . . .

La forma unitaria è il bisfenoide tetragono di I ord. $\{111\}$ o $\{\bar{1}11\}$.

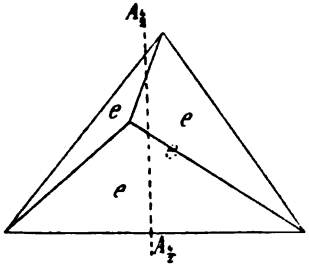


Fig. 228.

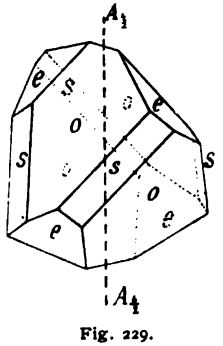


Fig. 229.

Non si conoscono sostanze che cristallizzano in questa classe.

Nella fig. 229 è effigiata una combinazione di tre bisfenoidi tetragoni di III ord. $s\{121\}$, di II ord. $e\{101\}$, di I ord. $o\{111\}$.

VI. Sistema esagonale.

Carattere.

$$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ,\ \gamma = 120^\circ,\ a:b:d:c = 1:1:1:\mathrm{N}.$$

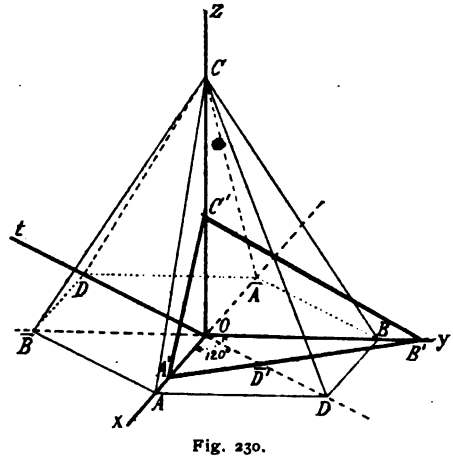


Fig. 230.

L'angolo δ deriva dai primi due. Il parametro d è conseguenza di a e b, come è rappresentato nelle fig. 230, 231. Il carattere di questo sistema può essere tradotto nel seguente modo: le tre facce fondamentali parallele a z, determinanti x, y, t facenti fra di loro 120° sono di densità superficiale eguale, e per ciò dotate di eguale accrescimento perpendicolare e di eguale sviluppo. I tre spigoli x, y, t perpendicolari a z sono perciò equivalenti fra loro, sicchè per individuare una faccia si presenta la convenienza e necessità di riferirla a quattro assi o spigoli fondamentali x, y, t, z. La faccia unitaria, $A\ \overline{B}\ C$ nella fig. 230, parallela a t, sega su x, $\overline{y}$, z tre parametri nel rapporto $a:\overline{a}:c$; altrettanto fa la faccia unitaria $A\ D\ C$, parallela ad y, su $\overline{t}$, y, z ecc. Vi sono 12 facce analoghe di eguale accrescimento e sviluppo che hanno gli stessi parametri fondamentali, e sono tutte faccie unitarie. Per la definizione degli indici (12) si procede nel modo seguente. I parametri di una faccia data $A'\ B'\ \overline{D}'\ C'$, fig. 230, siano $\overline{a'}:b':d':c'$, e quelli fondamentali in valore assoluto $a:a:a:c$ dati dalla forma unitaria. Gli indici stessi h, k, $\overline{i}$, l sono determinati dai rapporti seguenti:

$$h:k:\overline{i}:l = \frac{a}{a'} : \frac{a}{b'} : \frac{a}{d'} : \frac{c}{c'}.$$

Uno dei primi tre indici ha segno contrario a quello degli altri due, come apparisce nella fig. 230.

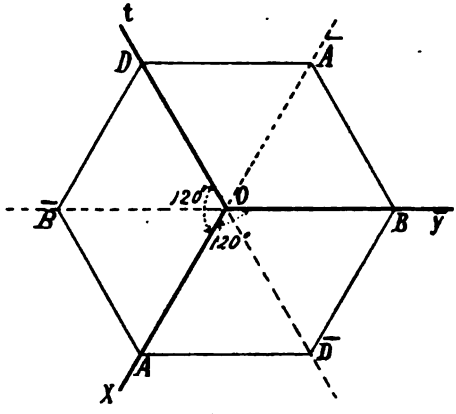


Fig. 231.

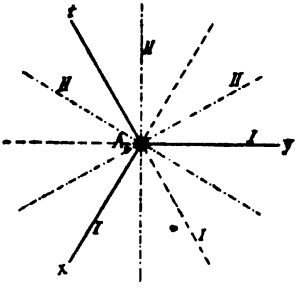


Fig. 232.

Utilizzando la relazione 11), pag. 29.

$$mh + nk + p\bar{i} = 0, \qquad 11)$$

ove m, n, p sono tre numeri da determinarsi, e h, k, $\bar{i}$, gli indici della faccia, ricaviamo una relazione semplicissima lineare fra h, k, $\bar{i}$. Infatti la faccia unitaria parallela ad y ha per indici $h : k : \bar{i} = 1 : 0 : \bar{1}$ e perciò la 11) dà

$$m = p;$$

la faccia parallela a t ha per indici $h : k : \bar{i} = 1 : \bar{1} : 0$ epperò

$$m = n,$$

ossia $m = n = p$, e la 11) si riduce semplicemente a

$$h + k + \bar{i} = 0.$$

Per la comprensione delle forme si sogliono distinguere le forme, zone e spigoli in ordini.

Le facce unitarie

$$(1\bar{1}01),\ (\bar{1}011),\ (01\bar{1}1),\ (\bar{1}101),\ (10\bar{1}1),\ (0\bar{1}11),$$

e le loro opposte si chiamano di I ordine, come sono di I ord. gli spigoli o zone x, y, t, z ad esse rispettivamente paralleli, due a due. Facce parallele rispettivamente ai detti spigoli sono di I ord. e i loro simboli sono in generale $(h\bar{k}ol)$, $(ho\bar{k}l)$, $(oh\bar{k}l)$ ecc. Spigoli o zone perpendicolari rispettivamente agli spigoli o zone di I ord. e a z sono di II

ord., come è rappresentato nella fig. 232. Facce contenute rispettivamente in zone di II sono di II ord., e i loro simboli sono $(hh.2\bar{h}.l)$, $(h.2\bar{h}.hl)$, $(2\bar{h}.hhl)$ ecc. Le facce di II ord. $(11\bar{2}1)$, $(1\bar{2}11)$, $(\bar{2}111)$ si dicono anche facce unitarie, poichè determinano direttamente i parametri fondamentali $a:a:a:c$. Spigoli o zone nè di I nè di II ord. sono di III ord. Forme contenenti zone di I, II, o III ord. sono di ordine rispettivamente analogo.

Una faccia generale qualsiasi $(hk\bar{i}l)$ richiama complessivamente 24 facce aventi gli stessi indici (salvo l'ordine e il segno), lo stesso accrescimento e lo stesso sviluppo. Lo stesso carattere fisico non può presentarsi perciò in più di 24 facce; esse sono:

$$(hk\bar{i}l),\ (hi\bar{k}l),\ (\bar{i}hkl),\ (kh\bar{i}l),\ (ki\bar{h}l),\ (\bar{i}khl),$$
$$(\bar{h}\bar{k}il),\ (\bar{h}i\bar{k}l),\ (i\bar{h}\bar{k}l),\ (\bar{k}\bar{h}il),\ (\bar{k}i\bar{h}l),\ (i\bar{k}\bar{h}l),$$

e le loro opposte, come dà la fig. 233.

Una forma di 24 facce è la *bipiramide diesagona* $\{hk\bar{i}l\}$.

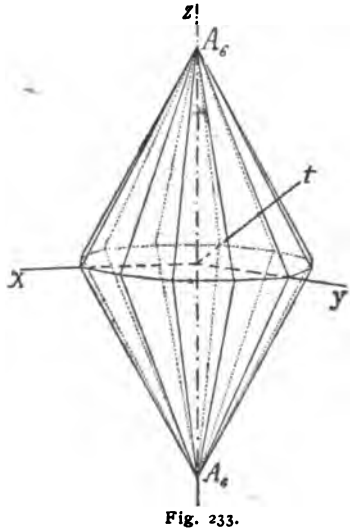


Fig. 233.

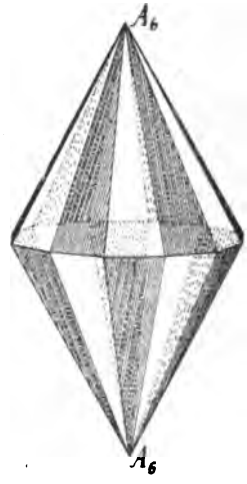


Fig. 234.

Lo stesso carattere fisico può limitarsi a 12 facce soltanto in 4 modi: o come nella fig. 234 formando un *trapezoedro esagono*, o come nella fig. 235 formando una *bipiramide esagona*, ovvero come nella fig. 236 formando una *piramide diesagona* o infine come nella fig. 238 formando una *bipiramide ditrigona*.

Uno stesso carattere fisico limitato a sole 6 delle 24 facce sopradette, trae seco o una *piramide esagona* come nella fig. 237 o

una *bipiramide trigona* come nella fig. 239. È facile dimostrare che altre combinazioni non sono possibili nè si verificano in natura, onde risulta che solamente 7 classi sono ammissibili nel sistema esagonale, vale a dire

1° Gruppo: Classe *bipiramidale diesagonale, trapezoedrico-esagonale, bipiramidale esagonale, piramidale diesagonale, piramidale esagonale;*

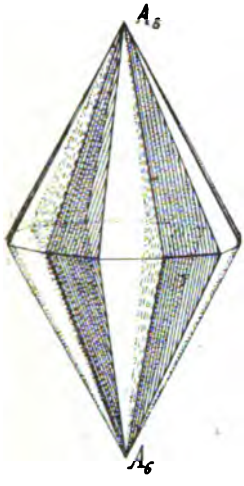


Fig. 235.

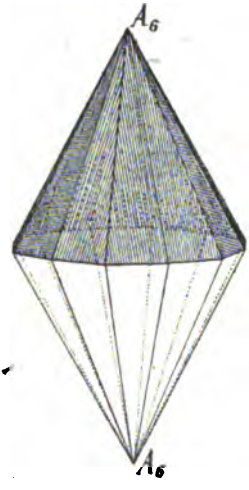


Fig. 236.

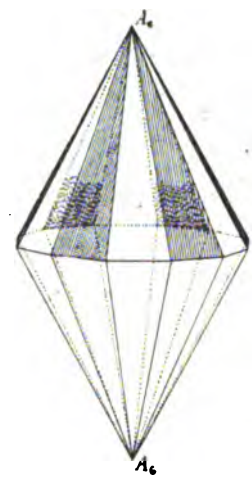


Fig. 237.

2° Gruppo: *bipiramidale ditrigonale, bipiramidale trigonale.*

Le forme indicate nelle fig. 233, 234, 235, 236 e 237 entrano in posizione di ricoprimento con una rotazione di 60°, e non meno, attorno all'asse $A_6\,A_6$, onde questo è *asse di simmetria 6-rio* per le cinque classi di cristalli appartenenti al 1° gruppo; le forme indicate nelle fig. 238 e 239 dimostrano invece che l'asse $A_3\,A_3$ è *di simmetria 3-rio*. L'asse 6-rio o 3-rio si chiama *asse principale* del cristallo.

Due facce $(hk\bar{i}o)$ e $(h'k'\bar{i}'o)$ appartenenti alla zona z sono perpendicolari fra di loro, se due dei loro primi tre indici soddisfano alla relazione

$$2 + \frac{h}{k} - \frac{h'}{k'} = 2\,\frac{h}{k}\cdot\frac{h'}{k'}$$

facilmente dimostrabile. Da ciò si conclude che ogni faccia della zona z trae seco una zona ad essa normale, aventi entrambe indici semplici.

Negli esempi seguenti le costanti fondamentali saranno espresse semplicemente dal rapporto $a : c = 1 : N$ intendendo che gli angoli fondamentali sono senz'altro dati.

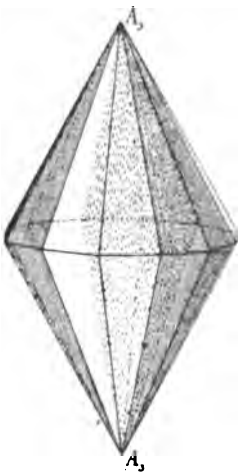


Fig. 238.

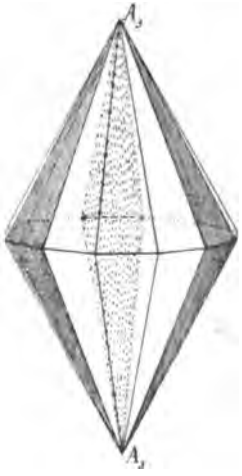


Fig. 239.

I GRUPPO

ad asse di simmetria 6-rio.

21ª *Classe bipiramidale-diesagonale.*

La forma generale è una *bipiramide diesagona*, fig. 233, con le 24 facce:

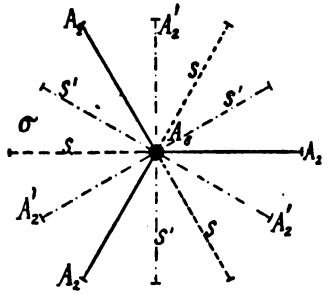


Fig. 240.

$(hk\bar{i}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(\bar{i}hkl)$, $(kh\bar{i}l)$, $(h\bar{i}kl)$, $(\bar{i}khl)$, $(\bar{h}\bar{k}il)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$, $(i\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{h}il)$, $(\bar{h}i\bar{k}l)$, $(i\bar{k}\bar{h}l)$

e le loro opposte. Le bipiramidi diesagone dimostrano che oltre l'*asse di simmetria 6-rio* apolare vi sono ancora i seguenti elementi di simmetria:

3 + 3 *assi binari* A_2 A_2'... perpendicolari ad A_6 A_6, 3 a 3 equivalenti e facenti 30° fra di loro, apolari,

3 + 3 *piani di simmetria* s ed s' contenuti in c e rispettivamente negli assi binari, 3 a 3 equivalenti,

1 *piano di simmetria* σ contenente tutti gli assi binari,
il *centro di inversione*.

Questi 15 elementi di simmetria sono rappresentati schematicamente nella fig. 240.

Assegnando agli indici h, k, i, l valori speciali si ottengono le seguenti forme possibili:

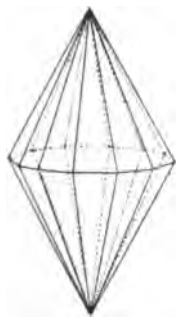


Fig. 241.

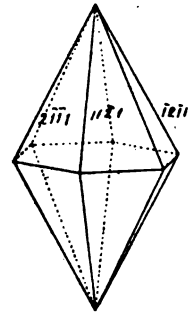


Fig. 242.

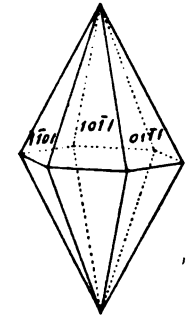


Fig. 243.

bipiramidi diesagone (forme di III ord.) $\{hk\bar{i}l\}$ fig. 233, 241,
» esagone (» di II ») $\{h\bar{h}.2\bar{k}.l\}$ » 242,
» esagone (» di I ») $\{h\bar{k}ol\}$ » 243,

prismi diesagoni (» di III ») $\{hk\bar{i}o\}$ » 244,
prisma esagono (» di II ») $\{11\bar{2}o\}$ » 245,
» esagono (» di I ») $\{1\bar{1}oo\}$ » 246,

pinacoide basale $\{0001\}$ fig. 244, 245, 246.

Combinazioni:

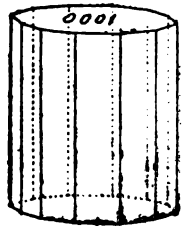


Fig. 244.

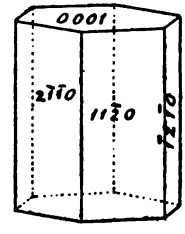


Fig. 245.

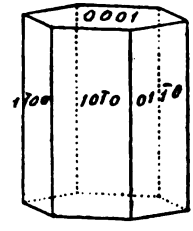


Fig. 246.

Fig. 247 con due bipiramidi esagone di I e II ord.,
» 248 con due bipiramidi esagone dello stesso ord.,

Fig. 249 con una bipiramide esagona di I ord. e una di II ord.,
» 250 con una bipiramide esagona e un prisma esagono dello stesso ordine,

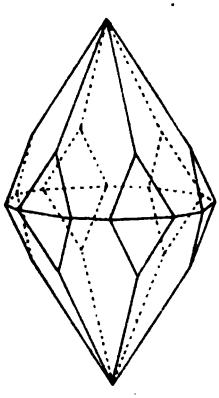


Fig. 247.

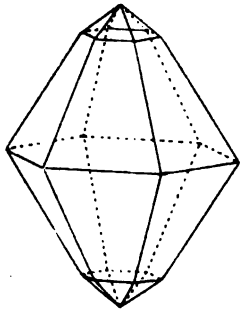


Fig. 248.

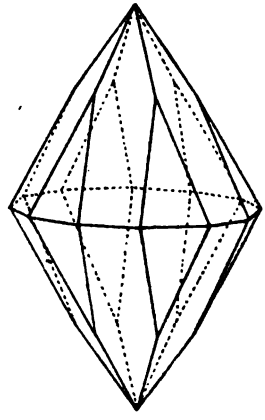


Fig. 249.

Fig. 251 con due bipiramidi esagonie di ordine diverso,
» 252 con una bipiramide e un prisma esagoni di ord. diverso. La forma unitaria è la bipiramide esagona di I ord. {1101}.

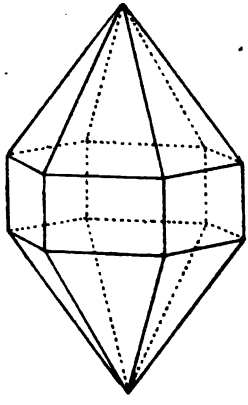


Fig. 250.

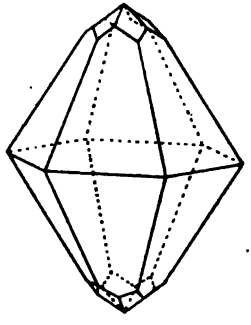


Fig. 251.

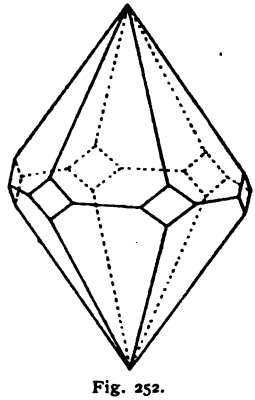


Fig. 252.

Esempi.

Berillio Be.

$$a : c = 1 : 1{,}5802.$$

Fig. 253 con la bipiramide esagona di I ord. $p\{10\bar{1}1\}$, i prismi esagoni di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$ e di II ord. $a\{11\bar{2}0\}$ e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

Magnesio Mg.

$$a : c = 1 : 1{,}6242.$$

Fig. 254 con la bipiramide di I ord. $p\{10\bar{1}1\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$ e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

Zinco Zn.

$$a : c = 1 : 2{,}035.$$

I cristalli di zinco sono di solito piccolissimi ma decisamente analoghi a quelli di berillio e di magnesio.

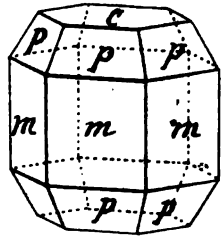


Fig. 254.

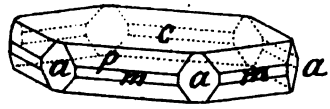


Fig. 253.

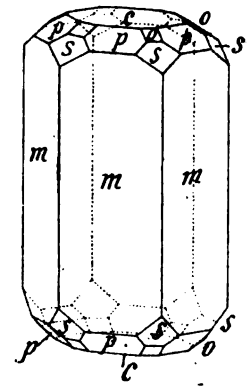


Fig. 255.

Berillo $Al_2Be_3(Si_3O_3)_6$.

$$a : c = 1 : 0{,}4989.$$

Fig. 255 con le bipiramidi esagone di II ord. $o\{11\bar{2}2\}$, $s\{11\bar{2}1\}$, la bipiramide esagona di I ord. $p\{10\bar{1}1\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$ e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

22ª *Classe trapezoedrico-esagonale.*

La forma generale è un *trapezoedro esagono* (forma di III ordine) destro o sinistro con le 12 facce seguenti, fig. 234, pag. 128:

$(hk\bar{i}l)$, $(h\bar{i}kl)$, $(\bar{i}hkl)$, $(\bar{h}\bar{k}il)$, $(\bar{h}i\bar{k}l)$, $(ih\bar{k}l)$,
$(\bar{k}\bar{h}il)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$, $(ih\bar{k}\bar{l})$, $(kh\bar{i}\bar{l})$, $(k\bar{i}h\bar{l})$, $(\bar{i}khl)$ destro

ovvero

$(kh\bar{i}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(\bar{i}khl)$, $(\bar{k}\bar{h}il)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$, $(ik\bar{h}l)$,
$(\bar{h}\bar{k}il)$, $(\bar{h}i\bar{k}l)$, $(ih\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{h}i\bar{l})$, $(\bar{k}i\bar{h}\bar{l})$, $(ik\bar{h}\bar{l})$ sinistro.

Destro e sinistro con gli stessi indici sono immagini speculari l'uno dell'altro, ossia *enantiomorfi*.

Queste forme generali dimostrano che i cristalli appartenenti a questa classe hanno i seguenti 7 elementi di simmetria:

1 *asse di simmetria 6-rio apolare* A_6 fig. 256,
3 + 3 *assi di simmetria 2-ri apolari* $A_2 \ldots A_2' \ldots$

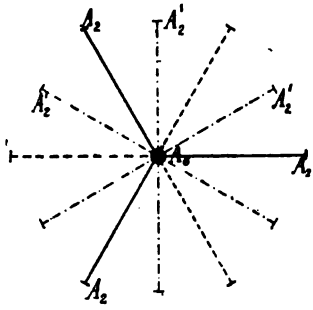


Fig. 256.

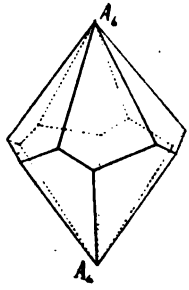


Fig. 257.

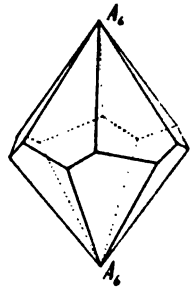


Fig. 258.

Le forme possibili sono:

trapezoedri esagoni (III ord.) $\{hk\bar{i}l\}$ destri fig. 257,
» » (III ord.) $\{kh\bar{i}l\}$ sinistri » 258,

bipiramidi esagone di II ord. $\{hh.2\bar{h}l\}$, fig. 242,
» esagone di I ord. $\{h\bar{h}ol\}$, » 243,

prismi diesagoni (III ord.) $\{hk\bar{i}o\}$, » 244,
prisma esagono di II ord. $\{11\bar{2}0\}$, » 245,
» » di I ord. $\{1\bar{1}00\}$, » 246

pinacoide basale $\{0001\}$, fig. 244, 245, 246.
La forma unitaria è la bipiramide esagona di I ord. $\{1\bar{1}01\}$.

Esempi.

Tartrato baritico antimonile con nitrato potassico $(C_4H_4O_6)_2 . (SbO_2)BaKNO_3$.

$$a : c = 1 : 3{,}029.$$

Fig. 259 con la bipiramide esagona di I ord. $p\{10\bar{1}1\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$, e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

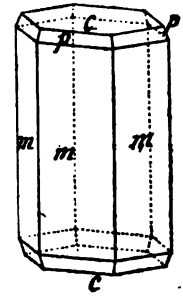


Fig. 259.

Tartrato plumbico antimonile con nitrato potassico $(C_4H_4O_6)_2\,(SbO_2)Pb.KNO_3$.

$$a : c = 1 : 3{,}5927.$$

I cristalli di questo composto sono analoghi a quelli del composto precedente. Anche le loro costanti fisiche si avvicinano molto fra di loro.

23ª *Classe bipiramidale-esagonale.*

La figura generale è una *bipiramide esagona* (forma di III ord.) con le seguenti 12 facce, fig. 235:

$(hk\bar{i}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(\bar{i}hkl)$, $(\bar{h}\bar{k}'l)$, $(\bar{k}\imath\bar{h}')$, $(i\bar{h}\bar{k}')$,
$(\bar{h}\bar{k}i\bar{l})$, $(\bar{k}i\bar{h}\bar{l})$, $(i\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(hk\bar{i}\bar{l})$, $(k\bar{i}h\bar{l})$, $(\bar{i}hk\bar{l})$ positiva

o

$(kh\bar{i}\bar{l})$; $(h\bar{i}k\bar{l})$, $(\bar{i}khl)$, $(\bar{k}\bar{h}il)$, $(\bar{h}\imath\bar{k}')$, $(i\bar{k}\bar{h}l)$,
$(\bar{k}\bar{h}i\bar{l})$, $(i\bar{k}\bar{h}\bar{l})$, $(ik\bar{h}\bar{l})$, $(kh\bar{i}\bar{l})$, $(h\bar{i}k\bar{l})$, $(\bar{i}kh\bar{l})$ negativa

le quali dimostrano che gli elementi di simmetria si riducono ai seguenti:

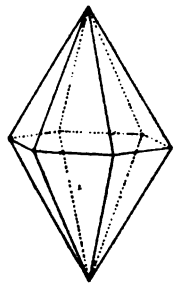


Fig 260.

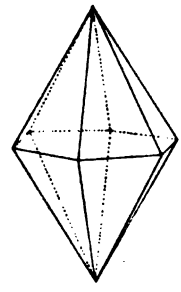


Fig. 261.

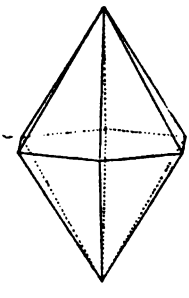


Fig. 262.

un asse di simmetria 6-*rio apolare*,
un piano di simmetria ad esso perpendicolare,
il centro d'inversione.

Dando ad h, k, $\bar{i}$, l valori speciali, si ottengono le seguenti forme possibili:

bipiramidi esagone	di III ord.	$\{hk\bar{i}l\}$	positive, fig. 235,
» »	di III »	$\{kh\bar{i}l\}$	negative, » 262,
» »	di II »	$\{hh.2\bar{h}.l\}$	fig. 261,
» »	di I »	$\{h\bar{h}ol\}$	» 260,
prismi esagoni	di III »	$\{hk\bar{i}o\}$	analogo a fig. 262
prisma esagono	di II »	$\{11\bar{2}0\}$	analogo a fig. 261
» »	di I »	$\{1\bar{1}00\}$	analogo a fig. 260

pinacoide basale $\{0001\}$, fig. 245, 246, 247.

La forma unitaria è la bipiramide esagona di I ord. $\{1\bar{1}01\}$.

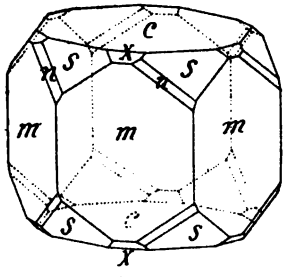


Fig. 263.

Esempi.

Apatite $[PO_4]_3 FCa_5$ (fluoapatite).

$$a : c = 1 : 0{,}7346.$$

Fig. 263 con la bipiramide esagona di III ord. $n\{21\bar{3}1\}$, la bipiramide esagona di II ord. $s\{11\bar{2}1\}$, di I ord. $x\{1\bar{1}01\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{1\bar{1}00\}$ e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

I seguenti composti hanno le costanti e le forme dell'apatite:

Polisferite	$[P\,O_4]_3\,Cl\,[Pb\,Ca]_5$
Clorapatite	$[P\,O_4]_3\,Cl\,Ca_5$, 1 : 0,7313
Piromorfite	$[P\,O_4]_3\,Cl\,Pb_5$, 1 : 0,7362
Svabite	$[As\,O_4]_3\,(F, OH, Cl)\,Ca_5$, 1 : 0,7143
Kampilite	$[(As\,P)\,O_4]_3\,Cl\,Pb_5$, 1 : 0,725
Mimetesite	$[As\,O_4]_3\,Cl\,Pb_5$, 1 : 0,7276
Edifano	$[As\,O_4]_3\,Cl\,(Pb, Ca, Ba)_5$, 1 : 0,7063
Enolichite	$[(As\,V)\,O_4]_3\,Cl\,Pb_5$, 1 : 0,7490
Vanadinite	$[V\,O_4]_3\,Cl\,Pb_5$, 1 : 0,7122.

24ª *Classe piramidale diesagonale.*

La forma generale è una *piramide diesagona* (forma di III ord.) $(hk\bar{i}l)$ avente le seguenti 12 facce, fig. 136:

$(hk\bar{i}l)$, $(kh\bar{i}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(h\bar{i}kl)$, $(\bar{i}hkl)$, $(\bar{i}khl)$,
$(h\bar{k}il)$, $(k\bar{h}il)$, $(\bar{k}ihl)$, $(hi\bar{k}l)$, $(ih\bar{k}l)$, $(ik\bar{h}l)$ positiva

ovvero

$(hk\bar{i}\bar{l})$, $(kh\bar{i}\bar{l})$, $(k\bar{i}h\bar{l})$, $(h\bar{i}k\bar{l})$, $(\bar{i}hk\bar{l})$, $(\bar{i}kh\bar{l})$,
$(h\bar{k}i\bar{l})$, $(k\bar{h}i\bar{l})$, $(\bar{k}ih\bar{l})$, $(hi\bar{k}\bar{l})$, $(ih\bar{k}\bar{l})$, $(ik\bar{h}\bar{l})$ negativa.

Da queste forme generali si rileva che il cristallo appartenente a questa classe ha i seguenti 7 elementi di simmetria:

un asse di simmetria 6-rio polare A_6, fig. 264
3 + 3 *piani di simmetria s, s'.*

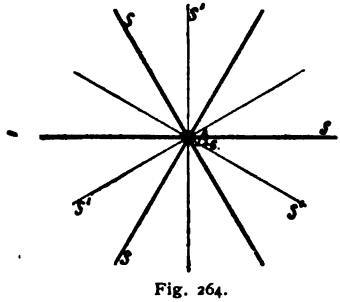


Fig. 264.

Le forme possibili sono:

piramidi diesagone	di III ord.	$\{hk\bar{i}l\}$ positive,	fig. 241,
» »	di III »	$\{hk\bar{i}\bar{l}\}$ negative,	
» esagone	di II »	$\{hh.2\bar{h}.l\}$ positive,	» 242
» »	di II »	$\{hh.2\bar{h}.\bar{l}\}$ negative,	
» »	di I »	$\{ho\bar{h}l\}$ positive,	» 243
» »	di I »	$\{ho\bar{h}\bar{l}\}$ negative,	
prismi diesagoni	di III »	$\{hk\bar{i}o\}$, fig. 244	
prisma esagono	di II »	$\{11\bar{2}o\}$, fig. 245	
» »	di I »	$\{10\bar{1}o\}$, fig. 246	

pedi basali (0001) positivo, (000$\bar{1}$) negativo, fig. 244, 245, 246.

La forma unitaria è la piramide esagona di I ord. $\{11\bar{2}1\}$ positiva o $\{11\bar{2}\bar{1}\}$ negativa.

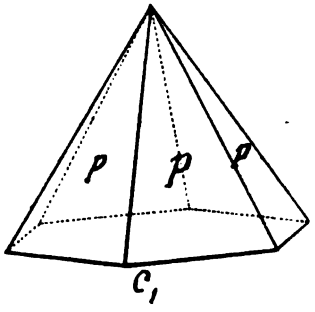


Fig. 265.

Esempi.

Zincite ZnO.

$$a : c = 1 : 1{,}6077.$$

Fig. 265 con la piramide esagona di I ord. positiva $p\{10\bar{1}1\}$, il pedio basale negativo $c_1(000\bar{1})$.

Wurtzite ZnS.

$$a : c = 1 : 1{,}6354.$$

Fig. 266 con la piramide esagona di I ord. positiva $o\{11\bar{2}1\}$, le piramidi esagone di I ord. negative $a\{10\bar{1}1\}$, $x\{20\bar{2}5\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{11\bar{2}0\}$, il pedio positivo $c(0001)$ e negativo $c_1(000\bar{1})$.

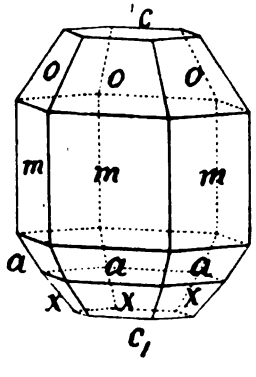


Fig. 266.

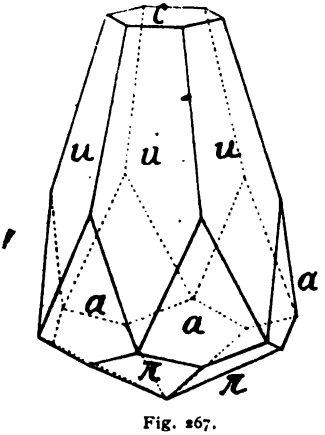


Fig. 267.

Iodite AgJ.

$$a : c = 1 : 0{,}8196.$$

Fig. 267 con la piramide esagona positiva di I ord. $u\{40\bar{4}1\}$, la piramide esagona negativa di I ord. $\pi\{40\bar{4}\bar{5}\}$, il prisma esagono di I ord. $a\{11\bar{2}0\}$, il pedio positivo $c(0001)$.

25ª *Classe piramidale esagonale.*

La forma generale è una *piramide esagona* di III ord. avente le 6 facce, fig. 237:

$(hk\bar{i}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(\bar{i}hkl)$, $(\bar{h}\bar{k}il)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$, $(i\bar{h}\bar{k}l)$ positiva destra,

o

$(kh\bar{i}l)$, $(h\bar{i}kl)$, $(\bar{i}khl)$, $(\bar{k}\bar{h}il)$, $(\bar{h}i\bar{k}l)$, $(i\bar{k}\bar{h}l)$ positiva sinistra,

o

$(hk\bar{i}\bar{l})$, $(k\bar{i}h\bar{l})$, $(\bar{i}hk\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}i\bar{l})$, $(\bar{k}i\bar{h}\bar{l})$, $(i\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ negativa destra,

o

$(kh\bar{i}\bar{l})$, $(h\bar{i}k\bar{l})$, $(\bar{i}kh\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{h}i\bar{l})$, $(\bar{h}i\bar{k}\bar{l})$, $(i\bar{k}\bar{h}\bar{l})$ negativa sinistra.

Forme destre e sinistre sono immagini speculari l'una dell'altra ossia enantiomorfe.

Queste forme generali dimostrano che l'*asse di simmetria* 6-rio è polare e che non vi sono altri elementi di simmetria.

Le forme possibili sono (vedi le figure nella 24ª classe):

piramidi esagone di III ord. $\{hk\bar{i}l\}$ posit. dest., $\{kh\bar{i}l\}$ posit. sin.
» » di III » $\{hk\bar{i}\bar{l}\}$ negat. dest., $\{kh\bar{i}\bar{l}\}$ neg. sin.
» » di II » $\{hh.2\bar{h}.l\}$ posit., $\{hh.2\bar{h}.\bar{l}\}$ negat.
» » di I » $\{h\bar{h}ol\}$ posit., $\{h\bar{h}o\bar{l}\}$ neg.

prismi esagoni di III » $\{hk\bar{i}o\}$ destri, $\{kh\bar{i}o\}$ sinistri
prisma esagono di II » $\{11\bar{2}0\}$,
» » di I » $\{10\bar{1}0\}$,

pedi basali (0001) positivo, $(000\bar{1})$ negativo.

La forma unitaria è la piramide esagona di I ord. $\{10\bar{1}1\}$ positiva o $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ negativa.

Esempi.

Nefelina $Na_8Al_8Si_9O_{34}$.

$$a : c = 1 : 0{,}8390.$$

Fig. 268 con la bipiramide esagona di I ord. positiva $p\{10\bar{1}1\}$, il prisma esagono di II ord. $a\{11\bar{2}0\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$ e i pedi basali $c(0001)$ positivo, $c_1(000\bar{1})$ negativo.

Tartrato di stronzio antimonile $Sr(C_4H_4O_6)_2(SbO)_2$.

$a : c = 1 : 0{,}8442$.

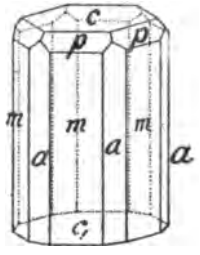


Fig. 268.

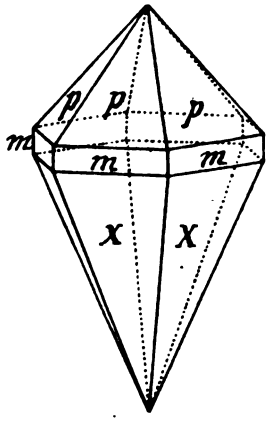


Fig. 269.

Fig. 269 con le piramidi esagone di I ord. positiva $p\{10\bar{1}1\}$, negativa $x\{20\bar{2}1\}$, il prisma esagono di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$.

II Gruppo

ad asse di simmetria 3-rio.

26ª *Classe bipiramidale ditrigonale.*

La forma generale è una *bipiramide ditrigona*, forma di III ord. $(hk\bar{i}l)$ avente le seguenti 12 facce, fig. 238 e 271, 272:

$(hk\bar{i}l)$, $(h\bar{i}kl)$, $(k\bar{i}hl)$, $(kh\bar{i}l)$, $(\bar{i}hkl)$, $(\bar{i}khl)$
$(hk\bar{i}\bar{l})$, $(h\bar{i}k\bar{l})$, $(k\bar{i}h\bar{l})$, $(kh\bar{i}\bar{l})$, $(\bar{i}hk\bar{l})$, $(\bar{i}kh\bar{l})$ positiva

ovvero

$(\bar{h}\bar{k}il)$, $(\bar{h}i\bar{k}l)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$, $(\bar{k}\bar{h}il)$, $(i\bar{h}\bar{k}l)$, $(i\bar{k}\bar{h}l)$
$(\bar{h}\bar{k}i\bar{l})$, $(\bar{h}i\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}i\bar{h}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{h}i\bar{l})$, $(i\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(i\bar{k}\bar{h}\bar{l})$ negativa.

Da queste forme generali segue che oltre all'*asse di simmetria 3-rio* A_3, fig. 270, vi sono ancora i seguenti 7 elementi di simmetria:

3 *piani di simmetria* s contenuti in detto asse e facenti 120° fra di loro;

3 *assi di simmetria* 2-*ri* A_2... perpendicolari al detto asse e contenuti rispettivamente nei piani di simmetria;

1 *piano di simmetria* σ perpendicolare ad A_3.

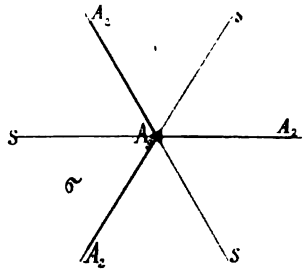


Fig. 270.

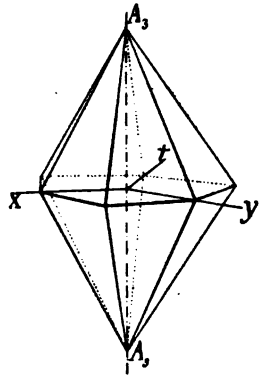


Fig. 271.

Le forme possibili sono:

bipiramidi	ditrigone	di III	ord.	$\{hk\bar{i}l\}$, $\{kh\bar{i}l\}$ fig. 271, 272 positive
»	esagone	di II	»	$\{hh.2\bar{h}.l\}$ fig. 262 [e negative
»	trigone	di I	»	$\{ho\bar{h}l\}$ e $\{\bar{h}ohl\}$
prismi	ditrigoni	di III	»	$\{hk\bar{i}0\}$ positivi e negativi
prisma	esagono	di II	»	$\{11\bar{2}0\}$ fig. 245
prismi	trigoni	di I	»	$\{1\bar{1}00\}$, $\{\bar{1}100\}$

pinacoide basale $\{0001\}$.

La forma unitaria è la bipiramide trigona di I ord. $\{1\bar{1}01\}$ o $\{\bar{1}101\}$.

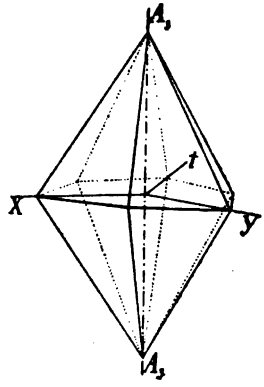


Fig. 272.

Esempi.

Ortofosfato biargentico $Ag_2H.PO_4$.

$$a : c = 1 : 0{,}7297.$$

Fig. 273 con le bipiramidi trigone di I ord. $s\{20\bar{2}1\}$, $s_1\{\bar{2}021\}$, $r\{10\bar{1}1\}$ e i prismi trigoni di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$ e $\mu\{\bar{1}010\}$.

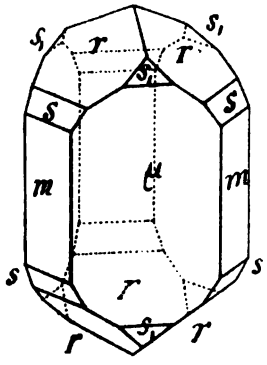


Fig. 273.

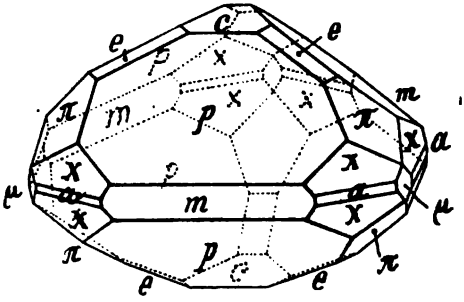


Fig. 274.

Benitoite $BaTi(SiO_3)_3$.

$$a : c = 1 : 0{,}7384.$$

Fig. 274 con le bipiramidi trigone di I ord. $p\{10\bar{1}1\}$, $\pi\{\bar{1}011\}$, $e\{01\bar{1}2\}$, la bipiramide esagona di II ord. $x\{22\bar{4}1\}$, i prismi trigoni di I ord. $m\{10\bar{1}0\}$, $\mu\{\bar{1}010\}$, di II ord. $a\{11\bar{2}0\}$ e il pinacoide basale $c\{0001\}$.

27ª *Classe bipiramidale trigonale.*

La forma generale è una *bipiramide trigonale* $\{hk\bar{i}l\}$ di III ord. fig. 239, le cui 6 facce sono:

$$(hk\bar{i}l),\ (k\bar{i}hl),\ (\bar{i}hkl)$$
$$(hk\bar{i}\bar{l}),\ (k\bar{i}h\bar{l}),\ (\bar{i}hk\bar{l});$$

con gli stessi indici si ottengono altre 3 bipiramidi trigonali, positive, negative, destre e sinistre, dalle quali risulta che i cristalli appartenenti a questa classe sono simmetrici tanto per rispetto all'*asse* 3-*rio* quanto per rispetto al *piano di simmetria* ad esso perpendicolare, epperò l'asse stesso è *apolare*.

Le forme possibili sono:

bipiramidi trigone di III ord. $\{hk\bar{i}l\}$, $\{kh\bar{i}l\}$...
» » di II » $\{hh.2\bar{h}.l\}$ e $\{\bar{h}\bar{h}.2h.l\}$
» » di I » $\{ho\bar{h}l\}$, $\{\bar{h}ohl\}$

prismi trigoni di III » $\{hk\bar{i}o\}$, $\{kh\bar{i}o\}$
» » di II » $\{11\bar{2}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}20\}$
» » di I » $\{10\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}010\}$

piracoide basale $\{0001\}$.

La forma unitaria è la bipiramide trigona di I ord. $\{\bar{1}011\}$ o $\{10\bar{1}1\}$.

Non si conoscono sostanze che cristallizzano in questa classe.

VII. Sistema monometrico.

o sistema *cubico*.

Carattere:

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $a : b : c = 1 : 1 : 1$; fig. 275, 276;

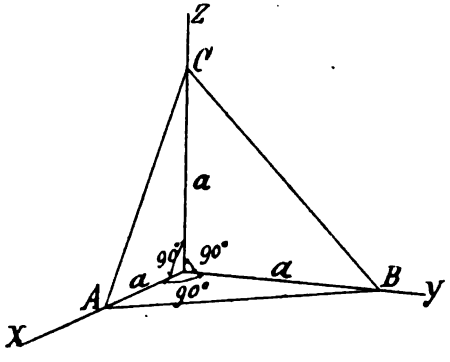


Fig. 275.

ossia tre facce ortogonali hanno lo stesso accrescimento perpendicolare. Da qui segue che facce coll gli stessi indici h, k, l, in qualsiasi ordine e segno hanno lo stesso accrescimento e lo stesso sviluppo; esse sono in numero di 48, cioè:

(hkl), (klh), (lhk), (khl), (hlk), (lkh),
$(h\bar{k}l)$, $(k\bar{l}h)$, $(l\bar{h}k)$, $(k\bar{h}l)$, $(h\bar{l}k)$, $(l\bar{k}h)$,
$(\bar{h}kl)$, $(\bar{k}lh)$, $(\bar{l}hk)$, $(\bar{k}hl)$, $(\bar{h}lk)$, $(\bar{l}kh)$,
$(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{l}h)$, $(\bar{l}\bar{h}k)$, $(\bar{k}\bar{h}l)$, $(\bar{h}\bar{l}k)$, $(\bar{l}\bar{k}h)$,

e le loro opposte. Una forma costituita da queste 48 facce di carattere fisico eguale si chiama un *esacisottaedro* fig. 277. Se solo 24 facce

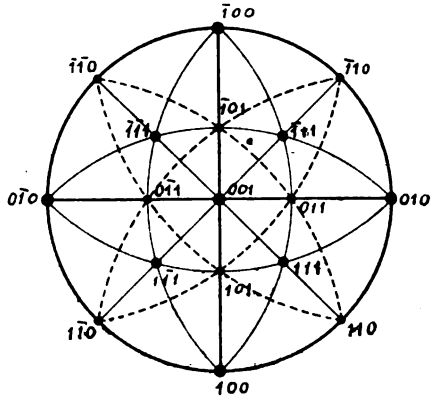


Fig. 276.

di esse sono dello stesso carattere fisico come nella fig. 278, la forma prende il nome di *giroedro;* ovvero come nella fig. 279 di *diacisdo-*

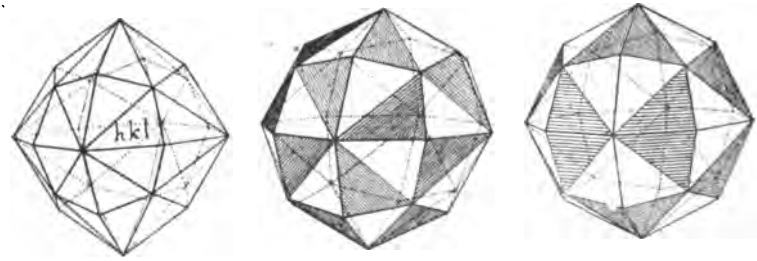


Fig. 277. Fig. 278. Fig. 279.

decaedro; o infine come nella fig. 280 di *esacistetraedro.* Se solo 12 delle 48 sono eguali fra di loro come nella fig. 281, la forma si chiama *tetraedro pentagonale.* Escludendo altre ipotesi, che farebbero ricadere in una delle simmetrie considerate nei precedenti sistemi, nel monometrico sono possibili unicamente cinque classi, vale a dire: classe *esacisottaedrica, giroedrica, diacisdodecaedrica* o *pentagonale, esacistetraedrica* e *tetraedrica.*

Alcuni elementi di simmetria sono comuni a queste cinque classi e precisamente 4 *assi* 3-*ri* A_3, A_3', A_3'', A_3''' fig. 282 disposti secondo le diagonali di un cubo. È chiaro del pari che i quattro assi o diagonali del cubo vengono in posizione di ricoprimento con rotazione di

180° o di 90° attorno gli spigoli del cubo, sicchè questi in numero di 3 direzioni sono *assi di simmetria* 2-*ri* o 4-*ri*.

Fig. 280.

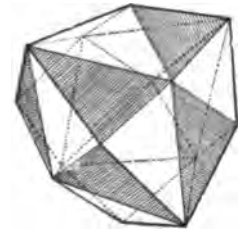


Fig. 281.

Le 6 facce del cubo sono dunque di carattere fisico eguale, nelle

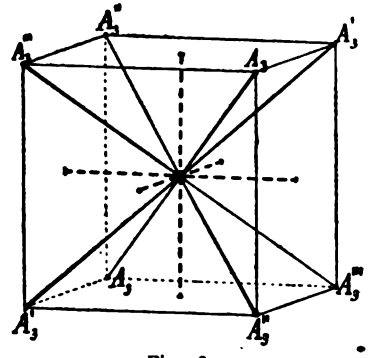


Fig. 282.

suddette 5 classi, e costituiscono perciò una forma che in cristallografia prende il nome di *esaedro* (fig. 282, 283). Anche le 12 facce

(011), (0$\bar{1}$1), (101), ($\bar{1}$01), (110), (1$\bar{1}$0),
(01$\bar{1}$), (011), ($\bar{1}$0$\bar{1}$), (101), ($\bar{1}\bar{1}$0), ($\bar{1}$10),

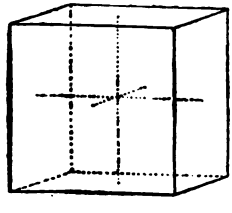


Fig. 283.

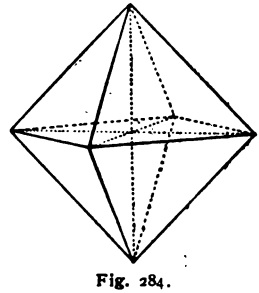


Fig. 284.

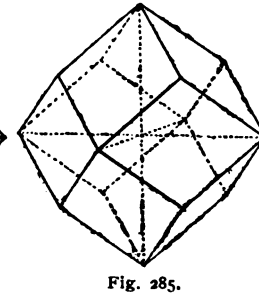


Fig. 285.

sono sempre in tutte le 5 classi di carattere fisico eguale e costituiscono perciò una forma cristallina che si chiama rombododecaedro fig. 285. Una faccia (*hkl*) ed una zona [*mnp*] sono perpendicolari fra di loro, se i loro indici sono rispettivamente proporzionali $h:k:l = m:n:p$. Da qui segue che ogni zona nel cristallo richiama una faccia normale aventi entrambe indici semplici.

28ª *Classe esacisottaedrica.*

od anche classe *ottaedrica.*

La forma generale è un *esacisottaedro* {*hkl*} con le 48 facce già indicate e rappresentate nella fig. 277. Stante la loro disposizione i seguenti 23 elementi di simmetria ne risultano:

4 *assi di simmetria* 3-*ri apolari* paralleli rispettivamente agli spigoli del rombododecaedro,

3 *assi di simmetria* 4-*ri* paralleli rispettivamente agli spigoli dell'esaedro,

6 *assi di simmetria* 2-*ri* paralleli rispettivamente agli spigoli dell'ottaedro,

3 *piani di simmetria* perpendicolari rispettivamente agli assi 4-*ri*,

6 *piani di simmetria* perpendicolari rispettivamente agli assi 2-*ri*,

il centro d'inversione.

Le tre forme determinanti i detti elementi di simmetria sono effigiate nelle fig. 283, 284, 285 e hanno per simboli rispettivamente {100}, {111}, {110}; l'esaedro con 3 coppie di facce, 12 spigoli e 8 vertici, l'ottaedro con 8 facce, 12 spigoli e 6 vertici, il dodecaedro con 6 coppie di facce, 12 coppie di spigoli e 6 + 8 vertici.

Gli elementi qui enunciati, salvo i vertici, sono rappresentati nella proiezione stereografica della fig. 276, pag. 144.

Le forme possibili sono le seguenti sette:

esaedro	{100}	fig.	283	con	6	facce
ottaedro	{111}	»	284	»	8	»
rombododecaedro	{110}	»	285	»	12	»
tetracisesaedri	{*hko*}	»	286	»	24	»
triacisottaedri	{*hhl*} $h>l$	»	287	»	24	»
icositetraedri	{*hhl*} $h<l$	»	288	»	24	»
esacisottaedri	{*hkl*}	»	277	»	48	»

La forma unitaria è l'ottaedro {111}.

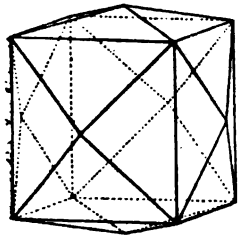


Fig. 286.

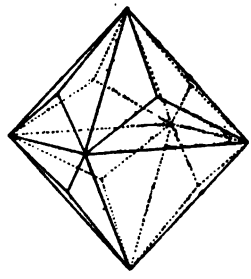


Fig. 287.

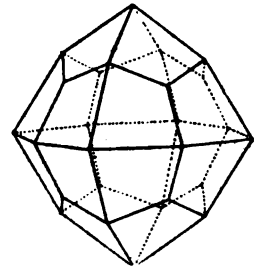


Fig. 288.

Esempi.

Fosforo bianco P.

Silicio Si in ottaedri neri di splendore metallico.

Ferro Fe in piccolissimi cristalli ottaedrici.

Rame Cu.

Fig. 289 con l'esaedro *a*{100} e il rombododecaedro *r*{110}.
» 290 con il rombododecaedro *r*{110} e il tetracisesaedro *s*{210}.
Fig. 291 con il rombododecaedro *r*{110} e l'esaedro *a*{100}.

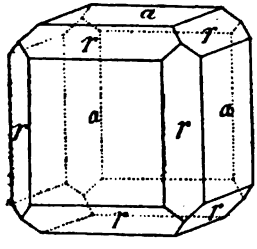


Fig. 289.

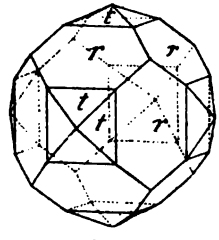


Fig. 290.

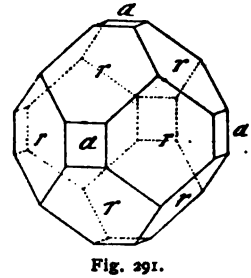


Fig. 291.

Piombo Pb. I cristalli sono ottaedri ed esaedri.

Argento Ag.

Fig. 292 con l'icositetraedro *i*{311}.
Altrettanto semplici sono i cristalli dell'oro e del platino.

Galena PbS.

Fig. 293 con l'esaedro *a*{100}, l'ottaedro *o*{111}, l'icositetraedro *i*{211}.

Fig. 294 con l'ottaedro *o*{111}, il triacisottaedro *t*{221}.

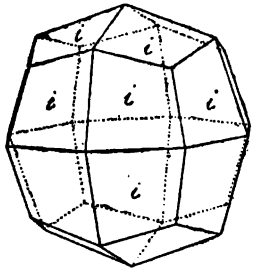


Fig. 292.

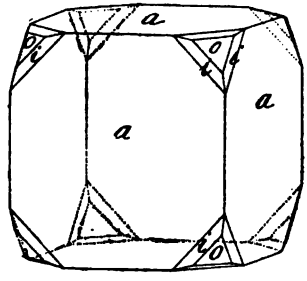


Fig. 293.

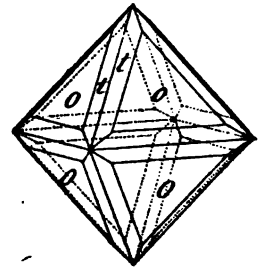


Fig. 294.

Argentite Ag_2S.

Fig. 295 con l'icositetraedro *i*{211} e l'ottaedro *o*{111}.

Triossido di arsenico As_2O_3 e *Senarmontite* Sb_2O_3, cristalli di regola ottaedrici {111}.

Salgemma Na Cl.

Fig. 296 con l'esaedro *a*{100} e il tetracisesaedro *t*{210}.

Cherargirite Ag Cl.

Fig. 297 con l'ottaedro *o*{111} e il rombododecaedro *r*{110}.

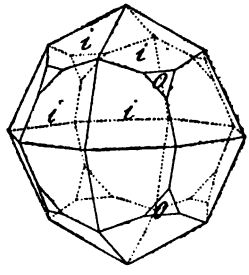


Fig. 295.

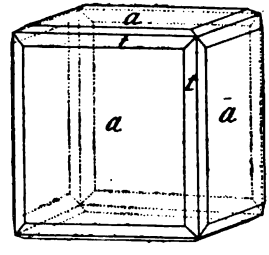


Fig. 296.

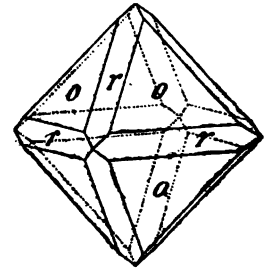


Fig. 297.

Fluorite CaF_2.

Fig. 298 con l'esaedro *a*{100} e l'esacisottaedro *e*{421}.

Fig. 299 con l'ottaedro $o\{111\}$ e il tetracisesaedro $t\{310\}$.
» 300 con l'ottaedro $o\{111\}$ e l'esacisottaedro $e\{421\}$.

Magnetite Fe_3O_4.

Fig. 301 con il rombododecaedro $r\{110\}$ e l'icositetraedro $i\{311\}$.
» 302 con il rombododecaedro $r\{110\}$, l'icositetraedro $i\{311\}$ e l'esacisottaedro $e\{531\}$.

Spinello $MgFe_2O_4$.

Fig. 303 con l'ottaedro $o\{111\}$ e l'icositetraedro $i\{311\}$.

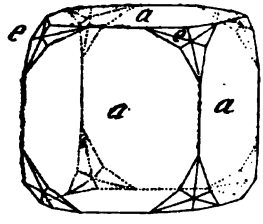


Fig. 298.

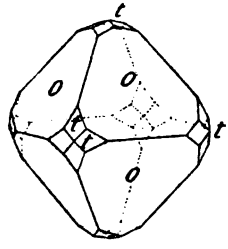


Fig. 299.

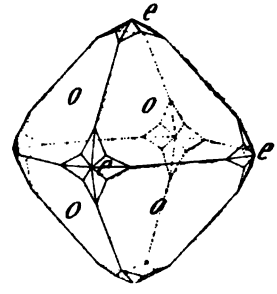


Fig. 300.

Granato $Si_3O_{12}R_2'''R_3''$; $R''' = Al, Fe, Cr...$; $R'' = Ca, Mg, Fe, Mn...$

Fig. 304 con il rombododecaedro $r\{110\}$ e l'icositetraedro $i\{211\}$.
» 305 con il rombododecaedro $r\{110\}$ e l'esacisottaedro $e\{321\}$.
» 306 con il rombododecaedro $r\{110\}$, l'icositetraedro $i\{211\}$, e l'esacisottaedro $e\{321\}$.

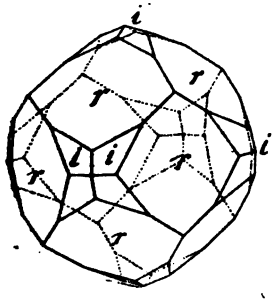


Fig. 301.

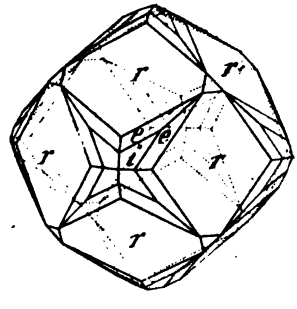


Fig. 302.

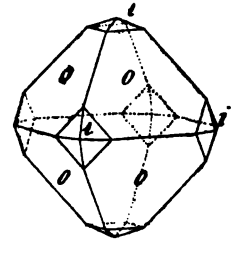


Fig. 303.

Leucite $(Si\,O_3)_2\,Al\,(K, Na)$ sopra 550° C.

Fig. 292 con l'icositetraedro $i\{211\}$ comune nella leucite che perciò si chiama leucitoedro.

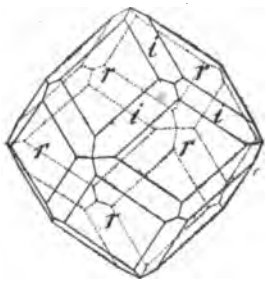


Fig. 304.

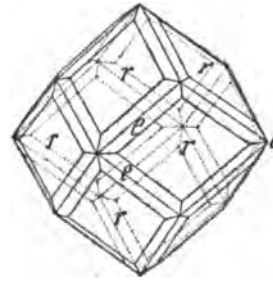


Fig. 305.

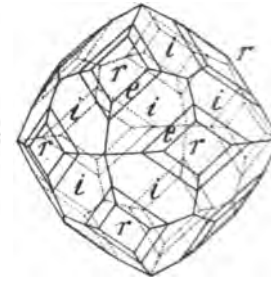


Fig. 306.

Analcime $(Si\,O_3)_2\,Al\,.\,Na\,H_2\,O$ sopra 260° C.

I cristalli di analcime sono quasi esclusivamente limitati all'icositetraedro $\{211\}$ come i cristalli di leucite; talvolta presentano anche le facce dell'esaedro $a\{100\}$.

29ª *Classe giroedrica.*

La forma generale è un *giroedro* $\{hkl\}$ con 24 facce, rappresentato nelle fig. 278, 307, 308, vale a dire:

$$\left.\begin{array}{l}(hkl),\ (klh),\ (lhk),\ (l\bar{k}h),\ (k\bar{h}l),\ (h\bar{l}k),\\ (\bar{k}hl),\ (\bar{h}lk),\ (\bar{l}kh),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ (\bar{k}\bar{l}h),\ (\bar{l}\bar{h}k),\\ (lh\bar{k}),\ (hk\bar{l}),\ (kl\bar{h}),\ (h\bar{l}\bar{k}),\ (l\bar{k}\bar{h}),\ (k\bar{h}\bar{l}),\\ (\bar{h}k\bar{l}),\ (\bar{k}l\bar{h}),\ (\bar{l}h\bar{k}),\ (\bar{k}\bar{h}\bar{l}),\ (\bar{h}\bar{l}\bar{k}),\ (\bar{l}\bar{k}\bar{h}),\end{array}\right\}\ \text{destro}$$

Il giroedro sinistro ha pure 24 facce i cui simboli sono inversi di quelli appartenenti al giroedro destro, sicchè destro e sinistro, aventi gli stessi indici, in ordine e segno indicati, sono immagini speculari l'uno dell'altro, ossia sono *enantiomorfi*. Da ciò deriva che i cristalli di questa classe hanno la simmetria determinata unicamente da assi, e precisamente i suoi elementi di simmetria sono:

4 *assi* 3-*ri*, 3 *assi* 4-*ri* e 6 *assi* 2-*ri* aventi le posizioni indicate nella classe esacisottaedrica.

Le forme possibili sono:

esaedro	{100}, fig. 283
ottaedro	{111}, » 284
rombododecaedro	{110}, » 285
tetracisesaedri	{*hk*0}, » 286
triacisottaedri	{*hhl*} $h>l$, fig. 287
icositetraedri	{*hhl*} $h<l$, » 288
giroedri	{*hkl*} destri, fig. 307 e fig. 309 *g*{986}
giroedri	{*khl*} sinistri, fig. 308.

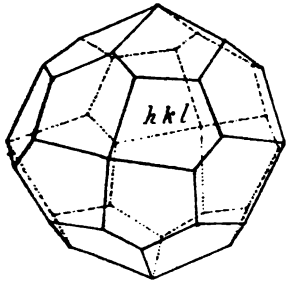


Fig. 307.

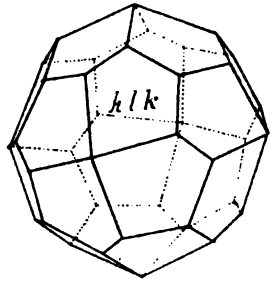


Fig. 308.

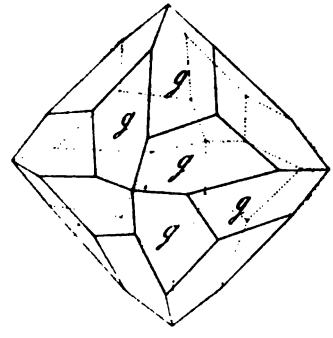


Fig. 309.

Esempi.

Cuprite Cu_2O.

Fig. 310 con l'icositetraedro *i*{211}; comuni sono anche l'esaedro {100}, l'ottaedro {111}, spesso anche il rombododecaedro isolato {110}. Raro è il giroedro *g*{986} della fig. 309.

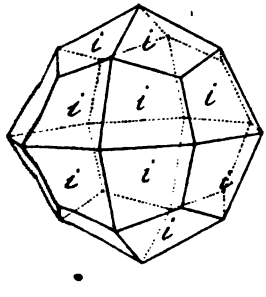


Fig. 310.

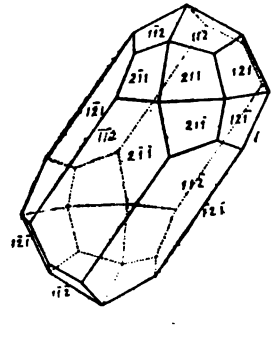


Fig. 311.

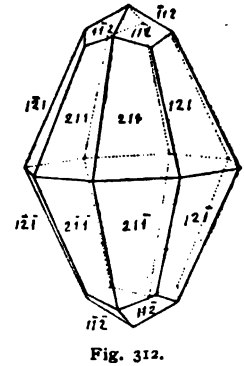


Fig. 312.

Salammoniaco $NH_4 . Cl$.

Comune è l'icositetraedro $i\{211\}$, fig. 310, ma le facce sono spesso diversamente sviluppate o come nella fig. 311 con prevalenza di $(2\bar{1}1)$, $(\bar{1}2\bar{1})$, $(11\bar{2})$, $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(1\bar{2}1)$, ovvero come nella fig. 312 con prevalenza di (211), (121), $(2\bar{1}1)$, $(1\bar{2}1)$, $(\bar{2}11)$, $(\bar{1}21)$, $(2\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{2}1)$ e le loro opposte, nel primo caso simulando un cristallo del sistema trigonale, nell'altro un cristallo del dimetrico.

Silvina KCl.

I cristalli di silvina assomigliano a quelli del salammoniaco, ma sono molto più semplici, e possono essere scambiati con quelli del salgemma.

30ª *Classe diacisdodecaedrica* o *pentagonale*.

La forma generale è un *diacisdodecaedro* $\{hkl\}$ avente le seguenti 24 facce

$$\left.\begin{array}{l}(hkl),\ (klh),\ (lhk),\ (h\bar{k}l),\ (k\bar{l}h),\ (l\bar{h}k),\\ (\bar{k}hl),\ (\bar{h}lk),\ (\bar{l}kh),\ (\bar{h}\bar{k}l),\ (\bar{k}\bar{l}h),\ (\bar{l}\bar{h}k),\end{array}\right\}\ \text{positivo,}$$

e le loro opposte, fig. 279 e 313. Il diacisdodecaedro $\{hlk\}$ è negativo, fig. 314; essi si distinguono l'uno dall'altro per il carattere delle facce.

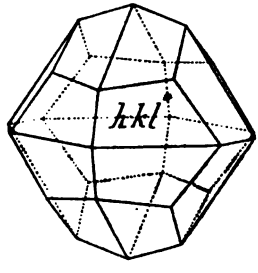


Fig. 313.

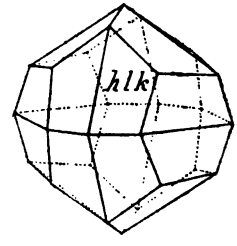


Fig. 314.

Da queste forme generali risultano gli elementi di simmetria, che sono:

4 *assi di simmetria* 3-*ri*, 3 *assi di simmetria* 2-*ri* paralleli rispettivamente agli spigoli dell'esaedro e 3 *piani di simmetria* ad essi rispettivamente perpendicolari col *centro d'inversione*.

Le forme possibili sono le seguenti sette:

esaedro	{100},	fig. 283
ottaedro	{111},	» 284
rombododecaedro	{110},	» 285
pentagondodecaedri	{*hko*},	» 315, e 316, positivi e negativi
triacisottaedri	{*hhl*} $h>l$	fig. 287
icositetraedri	{*hhl*} $h<l$	» 288
diacisdodecaedri	{*hkl*}	fig. 288 e 314, positivi e negativi.

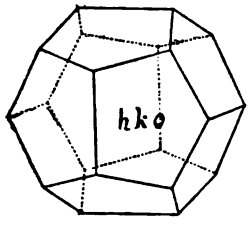


Fig. 315.

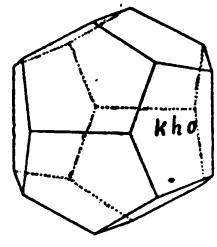


Fig. 316.

Fig. 317.

Esempi.

Ioduro di stagno SnJ_4.

Pirite FeS_2.

Fig. 315, pentagondodecaedro destro {210}, fig. 316, {120}, vedi anche fig. 555 e 556.

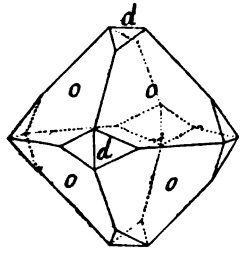


Fig. 318.

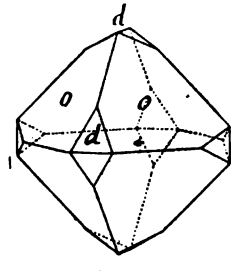


Fig. 319.

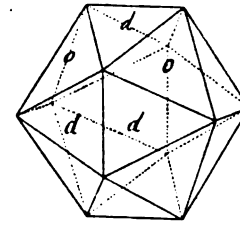


Fig. 320.

Fig. 318 con l'ottaedro *o*{111} e il pentagondodecaedro *d*{210}
» 319 con l'ottaedro *o*{111} e il pentagondodecaedro *d*{120}
» 320 con l'ottaedro *o*{111} e il pentagondodecaedro *d*{210}
» 321 con il pentagondodecaedro *d*{210} e l'esaedro *a*{100}.

Fig. 322 con il diacisdodecaedro $d\{321\}$ e l'ottaedro $o\{111\}$
» 323 con l'esaedro $a\{100\}$ e il diacisdodecaedro $d\{321\}$.

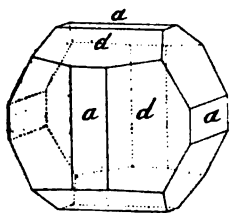


Fig. 321.

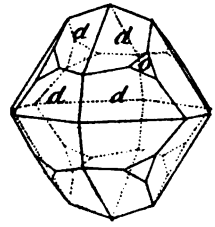


Fig. 322.

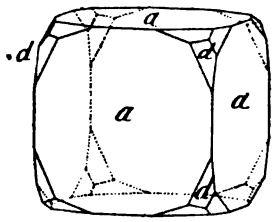


Fig. 323.

Fig. 324, col pentagondodecaedro $p\{210\}$, l'esaedro $a\{100\}$, il diacisdodecaedro $d\{321\}$ e l'ottaedro $o\{111\}$.
» 325, come il precedente.

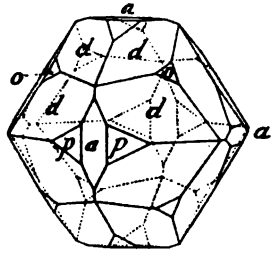


Fig. 324.

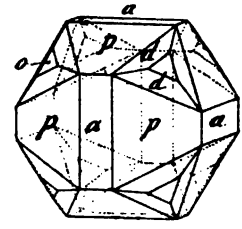


Fig. 325.

Cobaltina Co As S.

Smaltina $Co\,As_2$.

Questi due composti cristallizzano in cristalli assai simili alla pirite.

Allume di rocca $Al\,K\,(SO_4)_2 + 12aq$.

Cristalli semplici con $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$.
Similmente cristallizzano i seguenti allumi:

Allume di alluminio-Cesio $Al\,Cs\,(SO_4)_2 + 12aq$
» di » -Tallio $Al\,Ta\,(SO_4)_2 + 12aq$
» di ferro-potassio $Fe\,K\,(SO_4)_2 + 12aq$
» di cromo-potassio $Cr\,K\,(SO_4)_2 + 12aq$

mentre si scostano da essi i cristalli di alluminio-ammonio $Al.NH_4\,(SO_4)_2 + 12q$.

31ª *Classe esacistetraedrica.*

La forma generale è un *esacistetraedro* {*hkl*} di 24 facce, fig. 280, 326, 327, che sono:

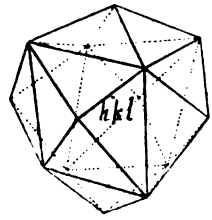


Fig. 326.

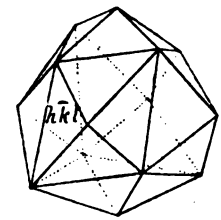


Fig. 327.

(*hkl*), (*klh*), (*lhk*), (*khl*), (*hlk*), (*lkh*), (*hkl*), (*klh*), (*lhk*), (*khl*), (*hlk*), (*lkh*)
(*hkl*), (*klh*), (*lhk*), (*khl*), (*hlk*), (*lkh*), (*hkl*), (*klh*), (*lhk*), (*khl*), (*hlk*), (*lkh*)

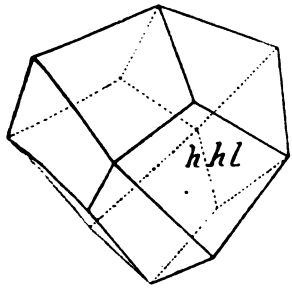


Fig. 329.

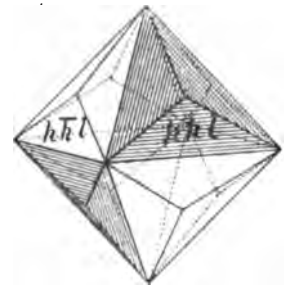


Fig. 328.

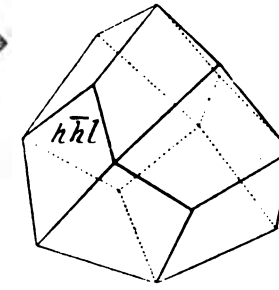


Fig. 330.

e formano un esacistetraedro positivo fig. 326; analogamente si ha un *esacistetraedro* negativo fig. 327. Da queste forme si ricavano gli elementi di simmetria del cristallo, che sono:

4 *assi di simmetria* 3-*ri polari*, 3 *assi di simmetria* 2-*ri* e 6 *piani di simmetria contenuti rispettivamente* in due assi 3-ri e in un asse 2-rio.

Le forme possibili sono:

esaedro	{100} fig. 283
tetraedri	{111} positivo, {$\bar{1}11$} negativo fig. 334, 335 e 336
rombododecaedro	{110} fig. 285
tetracisesaedri	{*hko*} » 286

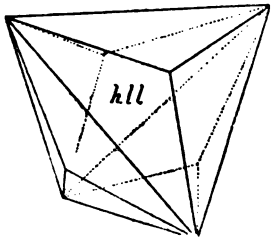


Fig. 332.

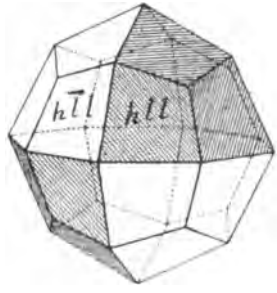


Fig. 331.

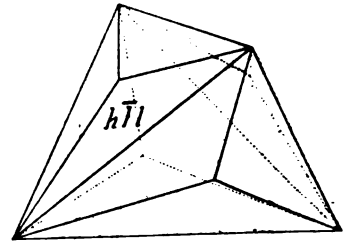


Fig. 333.

dodecaedrideltoidi	{*hhl*} positivi, {$\bar{h}hl$} negativi fig. 328, 329, 330, $h>l$
triacistetraedri	{*hhl*} positivi, {$\bar{h}hl$} negativi fig. 331, 332, 333, $h<l$
esacistetraedri	{*hkl*} positivi, {$\bar{h}kl$} negativi fig. 326, 327.

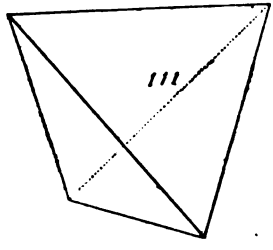


Fig. 335.

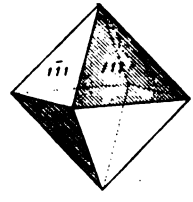


Fig. 334.

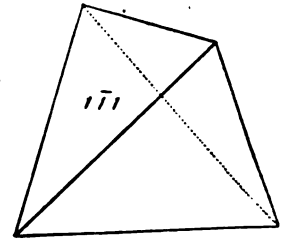


Fig. 336.

Esempi.

Diamante C.

I cristalli di diamanti sono in generale piccoli, spesso semplici tetraedri; non di rado ci sono i due tetraedri positivo e negativo egualmente sviluppati, fig. 337 *o*{111} e ω{$\bar{1}11$} con due esaciste-

traedri; l'effige della fig. 338 dà i due esacistetraedri $t_1\{hk\frac{l}{2}\}$ e $t\{hkl\}$ con facce curve.

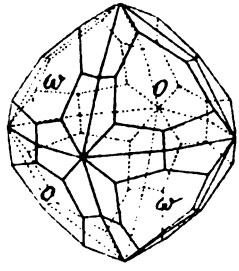


Fig. 337.

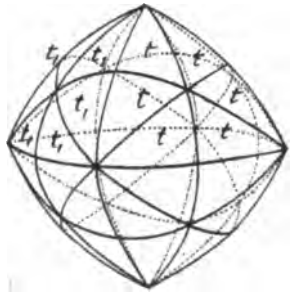


Fig. 338.

Blenda ZnS.

Fig. 339 con il tetraedro positivo ω{111} e negativo $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, l'uno con facce striate, l'altro con facce liscie.

Fig. 340, con il tetraedro positivo ω{111}, il negativo $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, e l'esaedro $a\{100\}$.

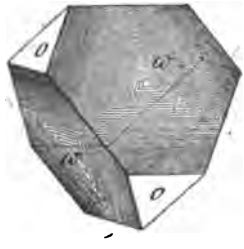


Fig. 339.

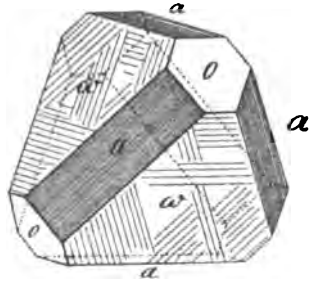


Fig. 340.

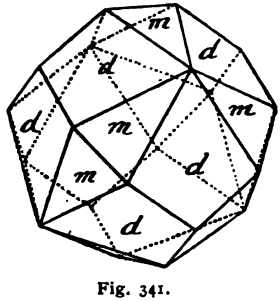


Fig. 341.

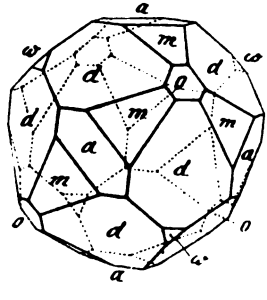


Fig. 342.

Fig. 341 con il rombododecaedro $d\{110\}$ e il triacistetraedro $m\{311\}$.

Fig. 342 con il rombododecaedro $d\{110\}$, l'esaedro $a\{100\}$, il triacistetraedro $m\{311\}$ e il tetraedro positivo $o\{111\}$.

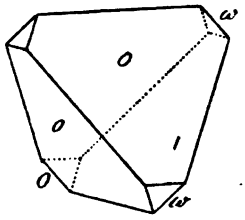


Fig. 343.

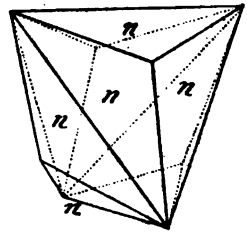


Fig. 344.

Tetraedrite $(As\,Sb)_2S_7(Cu_2, Fe, Zn)_4$.

Fig. 343 con il tetraedro positivo $o\{111\}$ e negativo $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

» 344 col triacistetraedro positivo $n\{211\}$.

» 345 col tetraedro positivo $o\{111\}$ e il triacistetraedro positivo $n\{211\}$.

Fig. 346 col tetraedro positivo $o\{111\}$ e rombododecaedro $d\{110\}$.

» 347 col tetraedro positivo $o\{111\}$, il rombododecaedro $d\{110\}$, ed esaedro $a\{100\}$.

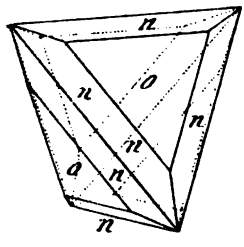


Fig. 345.

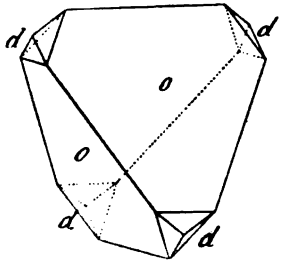


Fig. 346.

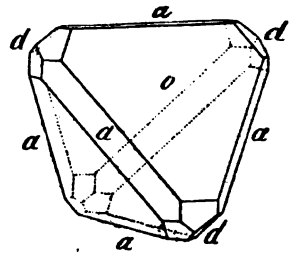


Fig. 347.

Fig. 348 con il triacistetraedro positivo $n\{112\}$, il dodecaedro deltoide positivo $r\{331\}$ e il rombododecaedro $d\{110\}$.

» 349 con il tetraedro positivo $o\{111\}$, il triacistetraedro positivo $n\{112\}$, il triacistetraedro negativo $n_1\{1\bar{1}2\}$ e il rombododecaedro $d\{110\}$.

Boracite $Mg_7 Cl_2 B_{16} O_{30}$.

Fig. 350 con il rombododecaedro $d\{110\}$, l'esaedro $a\{100\}$, il triacistetraedro positivo $n\{211\}$ e il tetraedro negativo $\omega\{111\}$.

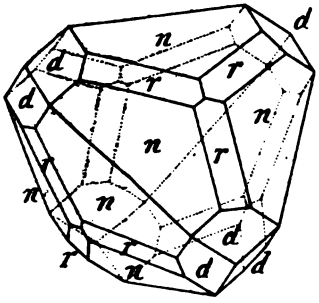


Fig. 348.

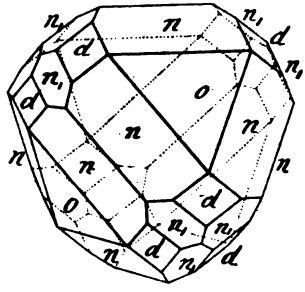


Fig. 349.

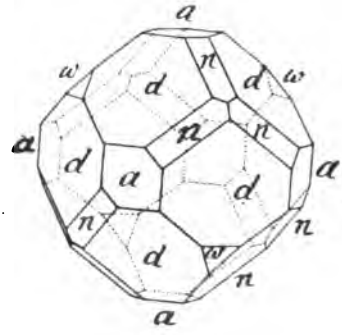


Fig. 350.

32ª *Classe tetraedrica.*

La forma generale è un *pentagondodecaedro tetraedrico* $\{hkl\}$ fig. 281, 351, 352 avente le 12 facce seguenti

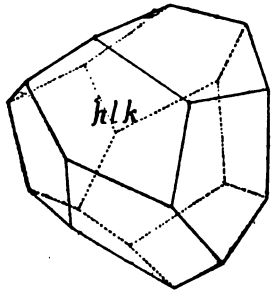


Fig. 351.

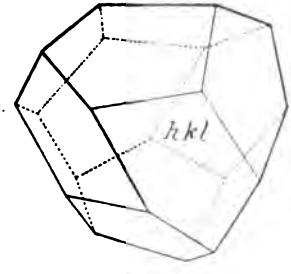


Fig. 352.

(hkl), (klh), (lhk), $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}\bar{l}h)$, $(\bar{l}\bar{h}k)$,
$(h\bar{k}\bar{l})$, $(k\bar{l}\bar{h})$, $(l\bar{h}\bar{k})$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$, $(\bar{l}\bar{h}\bar{k})$, } destro positivo

e

$$\left.\begin{matrix}(khl),\ (hlk),\ (lhk),\ (\bar{k}\bar{h}l),\ (\bar{h}\bar{l}k),\ (l\bar{k}h),\\ (k\bar{h}\bar{l}),\ (h\bar{l}\bar{k}),\ (l\bar{k}\bar{h}),\ (\bar{k}h\bar{l}),\ (\bar{h}l\bar{k}),\ (\bar{l}k\bar{h}),\end{matrix}\right\}\ \text{sinistro-positivo.}$$

Con gli stessi indici ma in altro ordine si formano altri due pentagondodecaedri tetraedrici negativi destro e sinistro.

Le forme destre non sono che immagini delle sinistre e perciò enantiomorfe, e tale è la struttura del cristallo.

Da queste forme generali risultano i seguenti elementi di simmetria: 4 *assi* 3-*ri* e 3 *assi* 2-*ri*; le forme possibili sono:

esaedro {100} fig. 283
tetraedri positivo {111} fig. 324, negativo {1$\bar{1}$1} fig. 335 e 336
rombododecaedro {110} fig. 285
pentagondodecaedri {*khо*} sinistri fig. 351, destri fig. 352
dodecaedri deltoidi {*hhl*}, positivi {*h*$\bar{h}$*l*} negativi fig. 329, 330, $h>l$
triacistetraedri positivi {*hhl*}, negativi {*h*$\bar{h}$*l*} fig. 332, 333, $h<l$
pentagondodecaedri tetraedrici positivi destri {*hkl*} fig. 351
» » positivi sinistri {*khl*} fig. 352
» » negativi destri {*h*$\bar{k}$*l*}
» » negativi sinistri {*k*$\bar{h}$*l*}

Esempi.

Nitrato baritico $Ba(NO_3)_2$.

Fig. 353 con l'esaedro *a*{100}, il tetraedro positivo *o*{111}, il negativo ω{1$\bar{1}$1} e il pentagondodecaedro tetraedrico positivo sinistro λ{421}.

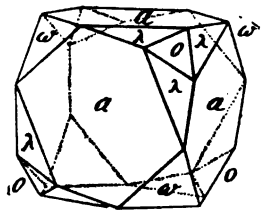


Fig. 353.

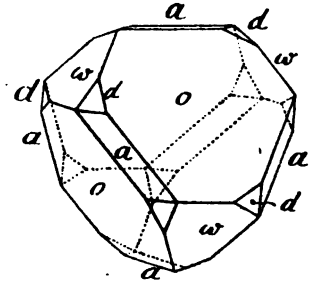


Fig. 354.

Nitrato di stronzio $Sr(NO_3)_2$.

Fig. 354 con il tetraedro positivo *o*{111}, il negativo ω{1$\bar{1}$1}, l'esaedro *a*{100}, il rombododecaedro *d*{110}.

Nitrato piombico $Pb(NO_3)_2$.

Anche il nitrato piombico cristallizza come il nitrato baritico.

Clorato di sodio $Na(ClO_3)$.

Fig. 355 con l'esaedro $a\{100\}$, il pentagondodecaedro destro $l_1\{210\}$, il tetraedro negativo $\omega\{1\bar{1}1\}$, il rombododecaedro $d\{110\}$,

Fig. 356 con l'esaedro $a\{100\}$, il pentagondodecaedro sinistro $l\{120\}$, il tetraedro negativo $\omega\{1\bar{1}1\}$, e il rombododecaedro $d\{110\}$; destro e sinistro per rispetto al tetraedro.

Il cristallo effigiato nella fig. 355 è diverso da quello della fig. 356 solo perchè l'uno è destro, l'altro è sinistro, tale essendo la differenza nelle proprietà ottiche e nella struttura.

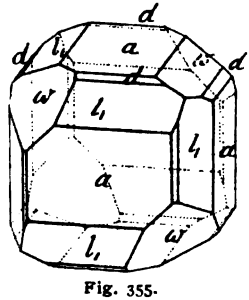


Fig. 355.

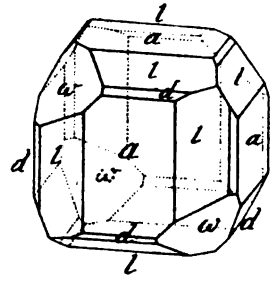


Fig. 356.

Bromato di sodio $Na(BrO_3)$.

Questa sostanza cristallizza come la precedente e forse anche come il jodato di sodio; le loro proprietà fisiche sono pure vicinissime.

Ullmannite NiS_2NiSb_2.

Fig. 357 con il tetraedro positivo $o\{111\}$, il tetraedro negativo $\omega\{1\bar{1}1\}$, il rombododecaedro $d\{110\}$, il triacistetraedro $n\{221\}$ e il dodecaedro deltoide $p\{121\}$.

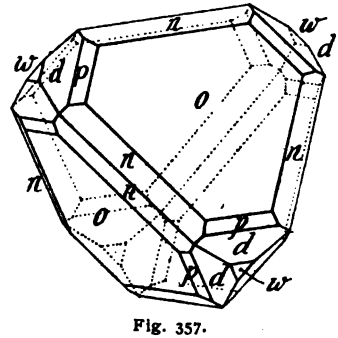


Fig. 357.

Osservazioni ai sistemi dimetrico, esagonale e monometrico e alla simmetria in genere. — Dato il carattere di questi sistemi, la scelta delle facce fondamentali e unitarie è limitatissima; anzi nel sistema monometrico le dette facce sono fissate dall'esaedro {100} e dall'ottaedro {111} o dal tetraedro {111}. Altra scelta è esclusa qualunque sia l'accrescimento. Orbene in ciascuno di questi sistemi come nel trigonale la struttura non è ovunque individuata dalle dette facce unitaria e fondamentali. Alcuni esempi chiariranno la discrepanza fra struttura e facce fondamentali. Si può supporre che lo zircone fig. 198, 199, il rutilo fig. 200, la cassiterite fig. 201, la polianite figura 202 ecc. abbiano la stessa struttura determinata da {100}, {001} e {111}, e diversa da quella dell'anatasio fig. 203 con la bipiramide {111}, della Schellite fig. 210 determinata dalla bipiramide {101} ecc.

Nel sistema esagonale ora predominano {1100} e {0001}, come nel berillo fig. 255, nell'apatite fig. 263, ora invece predomina {1101} come nel tartrato di stronzio antimonile fig. 269, nella benitoite fig. 274 ecc. Nel monometrico tre forme possono essere la base della struttura, l'esaedro {100}, l'ottaedro {111} o tetraedro {111} e il rombododecaedro {110}, come nella galena fig. 293, nel salgemma fig. 296, nella pirite fig. 323, nella fluorina fig. 300, nello spinello fig. 303, nell'allume, nella cuprite fig. 310, nel diamante fig. 338, nella blenda fig. 339, 400, nella tetraedrite fig. 343 ecc.

Le 32 classi sono le possibili simmetrie dei cristalli, compresa la assimmetria, ossia esse sono le simmetrie ammissibili negli stati fisici omogenei anisotropi. Durante la cristallizzazione la struttura e la simmetria si esplicano nella figura esterna del cristallo, nel carattere fisico delle facce. Una simmetria è rappresentata da *elementi di simmetria*. Questi possono essere assi di simmetria 2-ri, 3-ri. 4-ri o 6-rio, assi di inversione 2-rio (centro), 4-rio o 6-rio (centro e asse 3-rio) e piani di simmetria. Le 32 classi sono 7 oloedrie o *simmetrie complete* e 25 meriedrie o *simmetrie complementari*, cioè capaci di completare un'altra simmetria del sistema. A loro volta le simmetrie complementari possono essere *omeomorfe*, ove i cristalli di una sostanza possono portarsi in posizione di ricoprimento con una rotazione, ovvero *enantiomorfe* dove i cristalli sono destri e sinistri, come immagine e oggetto, tale essendo la struttura della sostanza di cui sono costituiti, e di conseguenza non sono sovrapponibili identicamente, fuorchè nelle rispettive direzioni. Sostanze a struttura e simmetria enantiomorfa hanno il carattere del *dimorfismo* (96), dimorfa essendo una sostanza, la quale può assumere due diverse strutture.

LETTERATURA AL CAPITOLO V.

Q. SELLA, *Primi elementi di cristallografia*, 1867, 2ª ed. Paravia e C., 1877.

G. STRÜVER, *Lezioni di cristallografia*. Roma, Alberto Cruciani, 1898.

R. PANEBIANCO, *Trattato di cristallografia*. Padova, 1904.

Q. LA VALLE, *Corso di cristallografia teorica*. Messina, 1896.

E. ARTINI, *I minerali*. Manuale Hoepli, 1914.

A. e G. D'ACHIARDI, *Guida al corso di Mineralogia*. Pisa. 1900-1915.

F. SANSONI, *Cristallografia* ecc. Manuale Hoepli, 1892.

E. MALLARD, *Traité de cristallographie* etc. Paris, 1879.

N. STORY-MASKELYNE, *Cristallography*. Oxford, 1895.

H. A. MIERS, *Manuel pratique de Minéralogie*. Paris, 1906.

W. L. LEWIS, *A treatise on cristallography*. Cambridge, 1899.

CAPITOLO VI

Associazioni.

26. GENERALITÀ. ASSOCIAZIONE PARALLELA. — Si osserva costantemente che i cristalli si trovano più spesso associati fra di loro di quello che isolati e di aspetto conforme alla legge di Curie. Infatti con l'unione di due o più cristalli secondo facce o zone comuni la tensione superficiale risultante è in generale minore della somma delle tensioni superficiali dei singoli cristalli isolati, onde l'associazione di cristalli deve essere un fenomeno frequente nella cristallizzazione. Se poi durante l'accrescimento dei cristalli avviene che una faccia o una zona sono più sviluppate di quanto prescrive la legge di Curie per l'equilibrio stabile, l'unione dei cristalli secondo quella faccia o quella zona sarà più frequente che secondo altre facce o zone meno sviluppate.

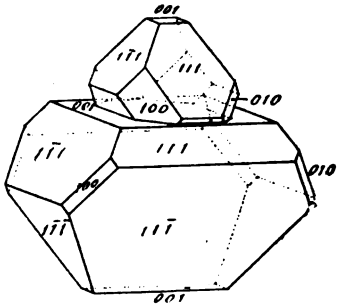


Fig. 358.

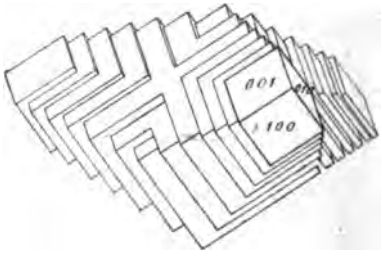


Fig. 359.

Con l'unione o associazione di cristalli si viene dunque a diminuire la tensione superficiale, cioè ad avvicinarsi all'equilibrio stabile, che durante la cristallizzazione va eventualmente e causalmente allontanandosi. L'associazione di due o più cristalli si effettua

secondo leggi semplicissime, come è semplice la legge del loro accrescimento. *L'associazione* più semplice e naturale è la *parallela*, ove gli elementi di un cristallo sono rispettivamente paralleli a quelli dell'altro, o degli altri, che si trovano con esso congiunti. La associazione parallela è comunissima e si ripete in tutte le sostanze qualunque sia la loro struttura, simmetria o sistema. Citiamo a tale proposito alcuni esempi.

La fig. 358 dà un gruppo di due cristalli di allume di rocca (Al K $(SO_4)_2$ + 12aq), ove la faccia (001) di uno di essi è coperta dalla faccia (00$\bar{1}$) dell'altro con parallelismo perfetto degli spigoli rispettivi. Nella fig. 359 è effigiato un gruppo di cristalli romboedrici ad elementi rispettivamente paralleli di antimonio ottenuto artificialmente per fusione.

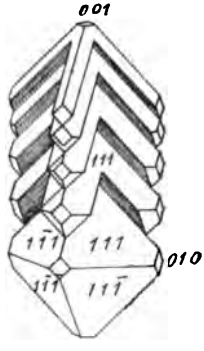


Fig. 360.

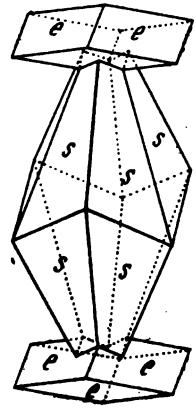


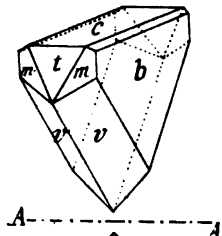
Fig. 361.

Bellissima è l'associazione parallela di cristalli di galena (PbS) rappresentata nella fig. 360; è probabile che in quest'ultimo gruppo una faccia dell'ottaedro o due di esso ottennero maggiore sviluppo delle altre. A questo proposito si presti attenzione ai cristalli di rame, argento e oro nativo, che si trovano in natura sotto forma di ramificazioni in associazione parallela. Nel gruppo di tre cristalli di calcite in associazione parallela effigiata nella fig. 361, due di essi hanno il romboedro inverso $e\{110\}$, il terzo, di mezzo, ha lo scalenoedro $s\{20\bar{1}\}$ fig. 137, pag. 97, ma è facile che i tre cristalli abbiano avuto nel loro inizio una forma comune.

27. ASSOCIAZIONE COMPLEMENTARE. — Si è detto (**26**) che l'associazione parallela può esplicarsi fra cristalli della stessa sostanza,

qualunque sia la struttura o la simmetria, a cui appartengono. I cristalli appartenenti a una delle 25 simmetrie complementari in associazione parallela possono avere i loro elementi di simmetria rispettivamente paralleli ma non identicamente sovrapponibili, come due direzioni parallele quando si sovrappongono possono avere sensi inversi. Codeste associazioni si dicono *complementari*, perchè mercè loro le simmetrie risultanti sono complete per rispetto al sistema rispettivo. E dacchè si è fatta differenza fra simmetrie complementari di I e di II specie, fra cristalli omeomorfi ed enantiomorfi, ne discende la stessa differenza fra associazioni *complementari di I specie* e di *II specie*, quelle avendo luogo fra cristalli omeomorfi, queste fra enantiomorfi.

Alcuni esempi chiariranno il problema. Due cristalli semplicissimi di Calamina ($H_2 Zn_2 SiO_5$) sono effigiati nella fig. 362 *a*, che cristallizzano, come è noto, nella classe 8ª piramidale rombica (fig. 108), con asse 2-rio polare ed estremità diverse + e —. I due cristalli della figura 362 *a* sono rovesciati attorno l'asse *A A;* nella fig. 362 *b* essi sono compenetrati in un gruppo avente un piano di simmetria perpendicolare all'asse 2-rio, piano che ad essi e alla loro struttura manca effettivamente. Nella fig. 363 è effigiato un gruppo di due cristalli di diamante compenetrati ed associati in posizione parallela e rovesciati. È noto che il diamante cristallizza nella classe 31ª esacistetraedrica, fig. 337 e 338, con quattro assi 3-ri aventi estremità + e —. Col rovesciamento dei due cristalli l'uno per rispetto all'altro, l'associazione complementare di I specie acquista come gruppo d'insieme 3 piani di simmetria ecc. che mancano ad ogni singolo cristallo.



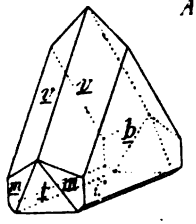


Fig. 362 *a*.

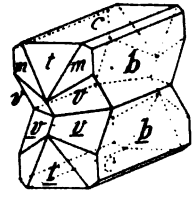


Fig. 362 *b*.

Nel gruppo effigiato nella fig. 364 sono rappresentati due cristalli di calcopirite ($Fe Cu S_2$) in associazione complementare di I specie. La calcopirite cristallizza nella classe 19ª scalenoedrico-tetragonale fig. 222 e 223; i due cristalli della fig. 364 sono rovesciati l'uno per rispetto all'altro attorno all'asse d'inversione 4-rio. Due direzioni nel cristallo hanno estremità diverse + e —; l'associazione acquista l'asse 4-rio di simmetria. Ma nello stesso tempo due cri-

stalli di calcopirite possono essere destri e sinistri, benchè l'esperienza non l'abbia dimostrato, ed in tal caso essi potrebbero unirsi in associazione complementare di II specie come i cristalli enantiomorfi.

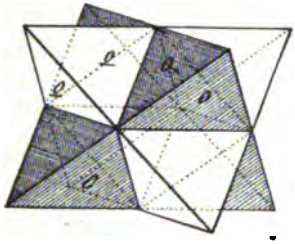


Fig. 363.

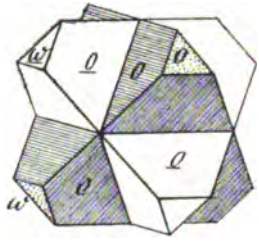


Fig. 364.

Un ultimo esempio di associazione complementare di I specie è dato dalla fig. 365, rappresentante un gruppo di due cristalli di pirite ($Fe S_2$) compenetrati. La loro comune figura è un piritoedro, pentagondodecaedro {210} e {120}, fig. 315 e 316, propri della classe 30ª diacisdodecaedrica. I cristalli di pirite sono o positivi ovvero negativi secondo la striatura delle loro facce pentagone, o parallela o perpendicolare al comune spigolo dell'esaedro. L'associazione complementare di I specie avviene fra cristalli o di eguale senso o di senso opposto.

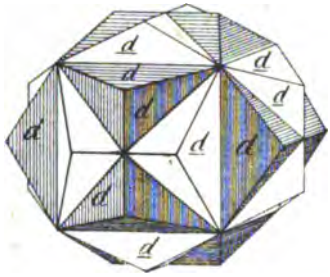


Fig. 365.

I cristalli che possono formare associazioni complementari di II specie appartengono alle 11 simmetrie *enantiomorfe* e a 4 simmetrie *omeomorfe* (4ª classe domatica, 8ª classe piramidale rombica, 19ª classe scalenoedrico-tetragonale e 20ª classe bisfenoidale tetragonale) poichè tanto le 11 enantiomorfe quanto le 4 omeomorfe possono rappresentare la stessa sostanza ma di carattere destrorso o sinistrorso. Esempi tipici a questo riguardo sono in mineralogia il quarzo, il cinabro, l'epsomite.

Abbiamo già veduto cristalli di quarzo destro e sinistro nelle fig. 163 e 164, pag. 104; essi si riconoscono dalle facce trapezoidali

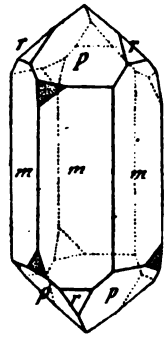


Fig. 366.

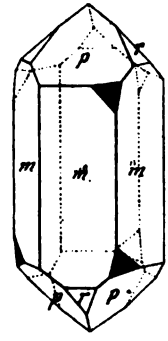


Fig. 367.

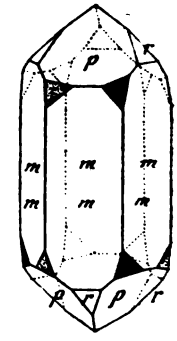


Fig. 368.

destre e sinistre, *enantiomorfe*. Nelle fig. 366 e 367 essi sono riprodotti in figure più semplici vale a dire col prisma esagonale di I ordine $m\{11\bar{2}\}$, col romboedro fondamentale diretto $p\{100\}$, col romboedro inverso $r\{22\bar{1}\}$, e col trapezoedro destro $\{4\bar{1}\bar{2}\}$ e rispettivamente sinistro $\{\bar{4}12\}$. La fig. 368 rappresenta la compenetrazione dei due cristalli destro e sinistro con i due trapezoedri, sicchè a prima vista l'associazione potrebbe sembrare un cristallo unico della classe scalenoedrico-trigonale con facce dello scalenoedro; ma una sezione trasversale, come è data nella fig. 369, presenta il cristallo stesso come costituito di due sostanze enantiomorfe destra e sinistra.

Fig. 369.

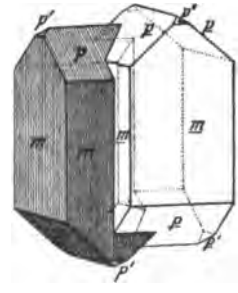


Fig. 370.

Altro esempio di associazione complementare di II specie ci offre un gruppo di due cristalli di epsomite ($Mg\,SO_4 + 7aq$) effigiato nella fig. 370, gruppo che risulta formato dall'unione di due cristalli analoghi enantiomorfi cioè costituiti da sostanze non identiche l'una cioè destrorsa, l'altra sinistrorsa.

28. EMITROPIE. GEMINAZIONI SEMPLICI. Due cristalli possono unirsi o associarsi oltre che in posizione parallela e complementare anche in posizione emitropica o di geminazione; essi allora hanno

comune o una faccia, compresi i rispettivi spigoli in essa contenuti, o una zona comprese le facce ad essa appartenenti. Raggiunto il ricoprimento completo o di una faccia o di una zona, la tensione superficiale risultante dei due cristalli in collegamento è minore della tensione superficiale dei due cristalli allo stato libero. Si ricostruisce la posizione reciproca di due cristalli o individui in emitropia o geminazione, capovolgendo l'uno per rispetto all'altro attorno a un asse, che prende il nome di *asse di geminazione* o *asse di emitropia;* il piano ad esso perpendicolare è il *piano di geminazione* o di *emitropia.* Si comprende che il *geminato* costituito di due individui entra in posizione di ricoprimento con una rotazione di 180° attorno all'asse di geminazione, epperò quest'ultimo è asse di simmetria del geminato, non della sostanza. *Piano* o *zona di associazione* è la faccia o rispettivamente la zona di ricoprimento dei due individui del geminato. Frequentemente il piano di geminazione è anche piano o faccia di associazione; l'asse di geminazione è spesso asse della zona di associazione. Si comprende che l'asse di geminazione non è mai l'asse di simmetria del cristallo 2-rio, 4-rio o 6-rio, perchè, data che fosse questa possibilità, il geminato non sarebbe che una associazione parallela o complementare; nemmeno è possibile che il piano di geminazione cada nel piano di simmetria.

È conveniente definire una legge di geminazione dalla posizione dell'asse o del piano di geminazione; e vi sono perciò tante leggi quanti possono essere gli assi. Ma però il carattere di una geminazione può entrare convenientemente nelle cinque leggi seguenti, fig. 371:

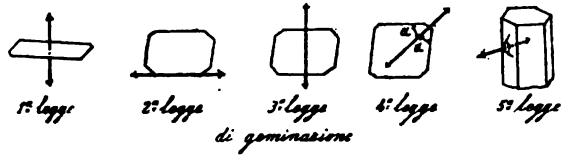


Fig. 371.

1ª legge: L'asse di geminazione è normale ad una faccia del cristallo;

2ª legge: L'asse di geminazione è uno spigolo;

3ª legge: L'asse di geminazione giace in una faccia ed è perpendicolare ad uno spigolo;

4ª legge: L'asse di geminazione è la bisettrice di due spigoli;

5ª legge: L'asse di geminazione è la bisettrice di due facce.

Esempi.

1ª legge. *L'asse di geminazione è perpendicolare a una faccia.*

Questa legge è molto frequente nei cristalli dal triclino al monometrico. Nel triclino si possono citare l'interessante gruppo dei feldispati, dove spicca l'albite ($Na\,Al\,Si_3\,O_8$); la legge *albitica* è definita dall'asse di emitropia perpendicolare ad $M(010)$, fig. 372. Spesso questa legge importante per la diagnosi dei feldispati triclini è ripetuta due e più volte. Due volte è rappresentata nella fig. 373.

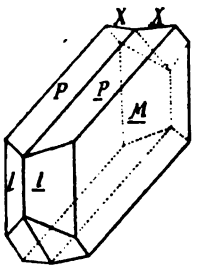


Fig. 372.

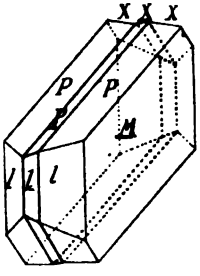


Fig. 373.

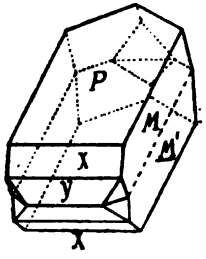


Fig. 374.

Vari esempi offre il sistema monoclino. L'ortoclasio ($K\,Al\,Si_3\,O_8$) fig. 70, pag. 76, in geminazione di Manebach è effigiato nella fig. 374; lo sviluppo di esso è secondo $P\{001\}$ ed $M\{010\}$, l'asse di geminazione è perpendicolare a $P\{001\}$; piano di emitropia e di associazione è $P(001)$. La geminazione di Manebach può essere descritta ancora con la zona $P.M$ comune, e ad asse di emitropia in questa zona, giusta la 2ª legge. Anche la geminazione di Karlsbad dell'ortoclasio (fig. 375) entra in questa legge essendo l'asse di emitropia perpendicolare a (100), ma entra anche nella 2ª legge essendo l'asse nella zona $[M(010)\ l(110)]$.

La faccia (100) nel monoclino è frequente piano di geminazione là dove essa è sviluppata, così nell'anfibolo fig. 69, pag. 75, nel pirosseno fig. 68, pag. 75, e 376, nel gesso fig. 66, pag. 75 e fig. 377; ma

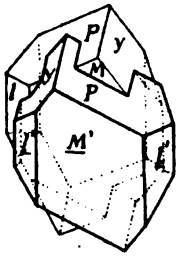


Fig. 375.

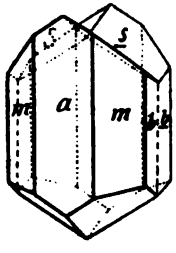


Fig. 376.

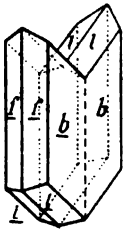


Fig. 377.

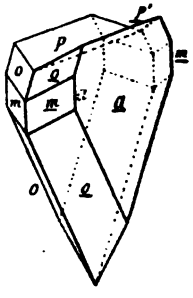


Fig. 378.

la stessa geminazione può essere descritta con l'asse di geminazione parallelo alla zona [110] o bisettrice di due facce (5ª legge).

Anche nella geminazione della titanite, con $a\{100\}$, $p\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, del monte Ciabergia secondo Boeris rappresentata nella fig. 378, l'asse è perpendicolare a (100).

Interessante per ogni aspetto è il gruppo dell'aragonite ($Ca\,CO_3$) fig. 89, pag. 82, della Witterite ($Ba\,CO_3$) fig. 90, pag. 83, della stronzianite ($Sr\,CO_3$) fig. 92, pag. 83, e della cerussite ($Pb\,CO_3$) fig. 91, pag. 83, gruppo isomorfo per spiccate proprietà fisiche e chimiche. L'asse di geminazione frequente è perpendicolare a una delle facce del prisma rombico $m\{110\}$; l'angolo (110) : (1$\bar{1}$0) nell'aragonite è 63° 48', negli altri carbonati citati poco diverso. La fig. 379 rappresenta un trigeminato di aragonite secondo questa legge, essendo il piano di emitropia ora (110) ed ora (1$\bar{1}$0). Il gruppo di tre

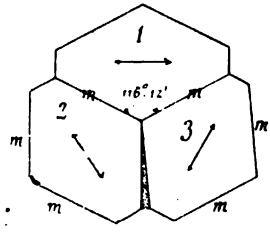


Fig. 379.

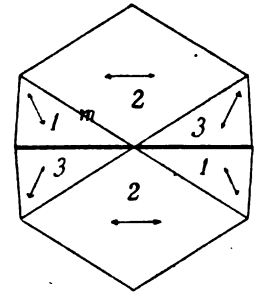


Fig. 380.

cristalli così uniti assomiglia a un prisma esagono. Nella fig. 380 è effigiata una doppia combinazione del trigemino dato dalla fig. 379.

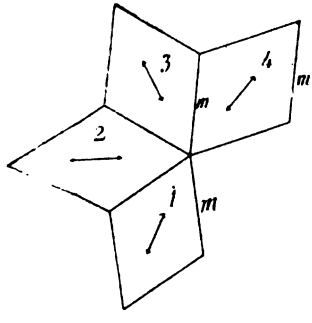


Fig. 381.

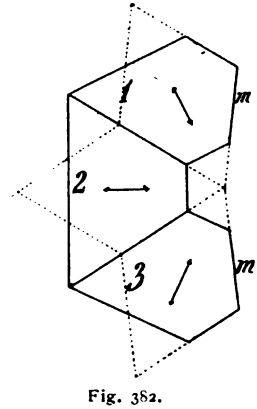


Fig. 382.

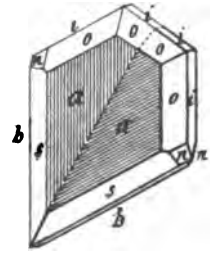


Fig. 383.

Un quadrigemino è rappresentato nella fig. 381 ripetendosi il piano (110) di emitropia tre volte. Complesso è pure il trigemino della fig. 382 avente per piano di geminazione una delle facce (110). L'aragonite come gli altri carbonati isomorfi offre numerose combinazioni della stessa emitropia.

La geminazione più comune nel crisoberillo ($BeAl_2O_4$) è secondo l'asse perpendicolare a (031); la fig. 383 rappresenta uno di tali geminati di Sondrio, secondo Brugnatelli, avente le forme *a*{100}, *b*{010}, *s*{120}, *i*{011}, *o*{111}, *n*{121}. Nella marcasite (FeS_2) fig. 97, pag. 85 le forme più comuni sono *m*{110}, *d*{013} e *e*{011}, ma altrove non mancano come nella fig. 384 le forme *b*{010}, *c*{001}, *e*{101}, *a*{100}, *l*{011}, *v*{013}, *s*{111}. Il piano di emitropia è spesso contenuto nel prisma rombico *m*{110}, di guisa che risulta un dentello formato da s ed *s* da b e *b;* e data la ripetizione della stessa emitropia, il dentello si succede a dentello, e il gruppo di più gemini acquista la figura di un pettine, onde la marcasite è conosciuta anche come *pirite pettinata*, fig. 405.

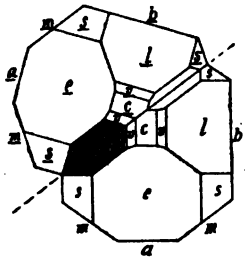


Fig. 384.

La staurolite [$2H_2O$, $6(FeMg)O$, $12Al_2O_3$, $11SiO_2$] ha geminazioni così caratteristiche, che da esse la specie minerale può essere riconosciuta. Un cristallo di essa è rappresentato nella fig. 99, pag. 85, con le forme *m*{110}, *b*{010}, *c*{001} e *r*{101}. Le forme che possono dar luogo ad emitropie sono {032} e {232}; nella fig. 385 è effigiata la prima emitropia, una croce greca quasi perfetta, nella fig. 386 la seconda; l'angolo fra le zone [110] dei due cristalli è di circa 60°.

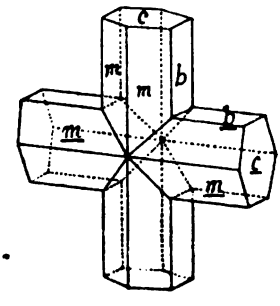


Fig. 385.

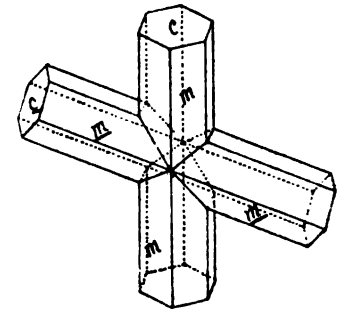


Fig. 386.

Diversi esempi di questa 1ª legge si hanno nel sistema trigonale,

come nella calcite, nel quarzo, nella cabasite, nell'ematite e via dicendo. Frequentissime sono le emitropie della calcite a piano di geminazione {111}, {110}, raramente {112}. La prima ad asse di geminazione parallelo all'asse 3-rio si ripete qualunque sia la forma dei cristalli romboedrica, scalenoedrica, prismatica ecc. Le fig. 387 e 388 danno due geminati ad asse parallelo all'asse 3-rio, quella presentando due cristalli sviluppati secondo il romboedro $r\{100\}$, questa secondo lo

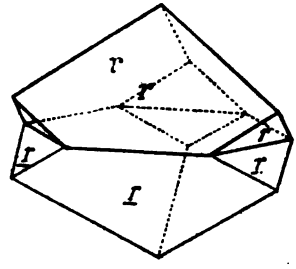


Fig. 387.

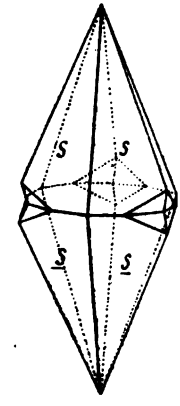


Fig. 388.

scalenoedro $s\{20\bar{1}\}$ fig. 137, pag. 97. Comune è la emitropia ad asse perpendicolare alla (110) come nella fig. 389; anzi questa stessa legge si ripete spesso su tutte le tre facce del romboedro {110}, e spiega la striatura caratteristica della facce {100}; vedi fig. 406. Nella fig. 390 è effigiato un geminato, i cui componenti sono cristalli di calcite aventi per forme $m\{11\bar{2}\}$, $e\{121\}$ e $c\{111\}$. L'asse di geminazione è perpendicolare a una faccia del romboedro diretto ottuso $e\{121\}$.

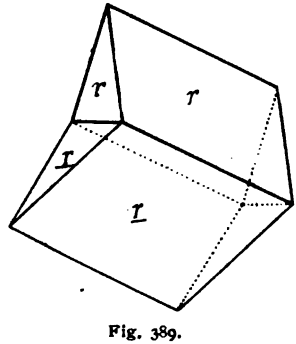


Fig. 389.

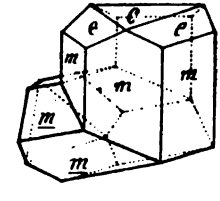


Fig. 390.

Fra le numerosissime geminazioni del quarzo conosciute va rilevata quella ad asse perpendicolare al pinacoide basale {111}, geminazione d'altronde comunissima nel sistema trigonale; è evi-

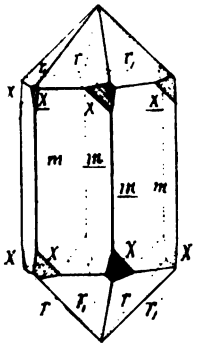


Fig. 391 *a*.

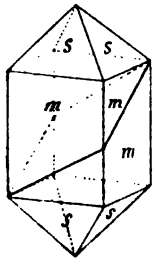


Fig. 392 *a*.

Fig. 391 *b*.

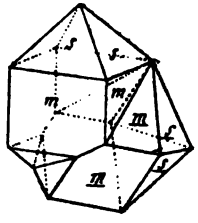


Fig. 392 *b*.

dente che questa legge coincide con la 2ª legge in questo caso, poichè la zona [111] diviene comune ai due cristalli. Nel quarzo specialmente i due cristalli del gruppo si compenetrano e fanno apparire un cristallo unico come è effigiato in prospettiva nella fig. 391 *a* e in sezione trasversale nella fig. 391 *b*. Il geminato assomiglia allora ad un cristallo della classe trapezoidale esagonale con le facce trapezoidali X e *X*; confronta con la fig. 366 o 367. Un tale geminato è affatto differente da una associazione complementare di I specie. Non è difficile riconoscere in una sezione trasversale, fig. 391*b*, la presenza di due cristalli compenetrantisi servendosi p. e. di qualche mezzo corrosivo (**37**).

Ancora è interessante rilevare nel trigonale la cabasite $(Ca\ Na_2)\ Al_2\ Si_4\ O_{12} + 6aq$, che è sempre in geminazione ad asse perpendicolare a (111) o parallelo a [111], ove i due individui egualmente sviluppati sono compenetrati, costituiti entrambi delle forme $r\{100\}$,

$s\{111\}$, $e\{110\}$. Un bel esempio di questa emitropia è effigiato nella fig. 393.

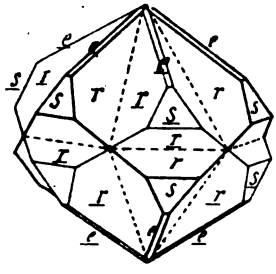


Fig. 393.

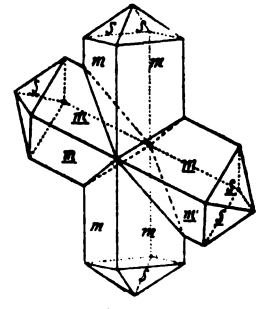


Fig. 394.

I minerali, relativamente pochi, che cristallizzano nel sistema dimetrico, vanno rilevati per la loro caratteristica geminazione,

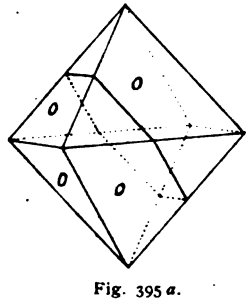


Fig. 395 *a*.

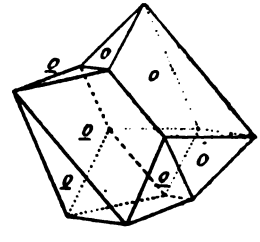


Fig. 395 *b*.

sicchè da essa sono anche riconoscibili; tali sono la cassiterite ($Sn\,O_2$) fig. 201, il rutilo ($Ti\,O_2$) fig. 200, lo zircone ($Si\,Zr\,O_4$) fig. 198 e 199. Nella fig. 392 *a* è rappresentato un comune cristallo di cassiterite

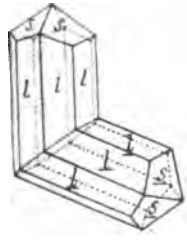


Fig. 396.

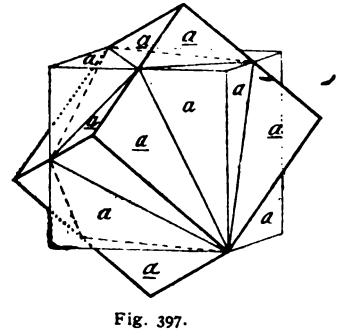


Fig. 397.

con le forme $m\{110\}$ ed $s\{111\}$ e con una sezione parallela a una delle facce della bipiramide tetragona $\{101\}$, la quale diviene piano di emitropia. Con il capovolgimento della metà del cristallo intorno all'asse normale a questa sezione risulta il geminato della fig. 392 *b*, detto semplicemente *geminato a visiera*. La stessa geminazione si ripete nel rutilo come è rappresentata nella fig. 396 con le forme $l\{310\}$ ed $s\{111\}$, la comunissima *geminazione genicolata*, mediante la quale i due cristalli di rutilo fanno un angolo vicino a 120°. Si incontra la stessa legge nello zircone come nella fig. 394, dove i due cristalli sono incrociati.

La geminazione più comune nei cristalli del sistema monometrico è ad asse perpendicolare a una delle facce dell'ottaedro o del tetraedro $\{111\}$. Così cristallizza spesso lo spinello; l'ottaedro è effigiato nella fig. 395 *a* con una sezione $(\bar{1}11)$ che lo divide per metà; capovolte queste due metà l'una rispetto all'altra danno il geminato della fig. 395 *b*. La stessa geminazione si presenta nella fluorina, fig. 397, dove i cristalli sono esaedri $a\{100\}$ e compenetrati, mentre nello spinello essi sono giustaposti.

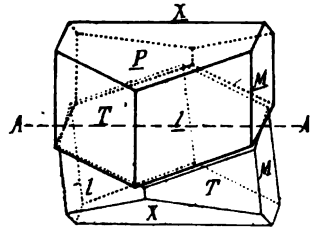


Fig. 398.

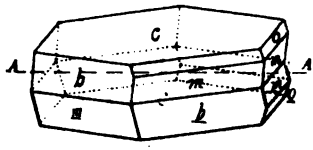


Fig. 399.

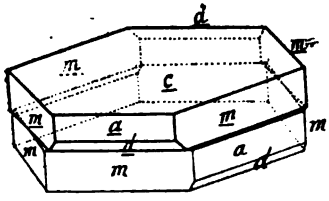


Fig. 400.

2ª legge. *L'asse di geminazione è uno spigolo, ossia l'asse di zona.* Secondo questa legge una zona è comune ai due cristalli formanti il geminato; il piano di emitropia è normale ad essa. La 2ª legge non è meno frequente della 1ª legge. Hanno particolare importanza i feldispati triclini per riguardo a questa legge, mercè la quale i feldispati triclini possono essere riconosciuti. Nella fig. 398 sono effigiati due cristalli di albite ($NaAlSi_3O_8$) in geminazione periclina; l'asse di emitropia *AA* è l'asse della zona [010], con piano di associazione coincidente con (001) ovvero a questa

inclinato di un angolo caratteristico per ciascun feldispato dall'albite all'anortite.

Nei sistemi monoclino, trimetrico, trigonale, dimetrico e monometrico moltissime sostanze che geminano nella 1ª legge, geminano anche nella 2ª poichè l'asse di geminazione o è uno spigolo, o può essere sostituito da un asse ad esso perpendicolare; così p. e. la geminazione di Manebach dei feldispati può essere descritta o con l'asse perpendicolare a (001) ovvero con l'asse parallelo a [100]; la geminazione di Karlsbad, fig. 374 è ad asse perpendicolare a (100) ovvero ad asse parellelo a [001]; altrettanto dicasi delle comuni geminazioni dell'aragonite, della witterite, della stronzianite e della cerussite fig. 379-382 che possono essere definite ad asse o perpendicolare a una delle facce {110} o parallelo ad uno degli spigoli {[110]}. Così pure la geminazione della marcasite citata e descritta nella fig. 384.

Nel trigonale l'asse di geminazione essendo [111] come spigolo o come perpendicolare a(111) può essere sostituito da un asse parallello a uno degli spigoli {[110]}, fig. 387 e 388 della calcite, e così via.

In generale quando un asse di geminazione è perpendicolare ad un asse di simmetria di grado pari, esso può essere sostituito da un altro asse di geminazione ortogonale con i due, capace di servire per la descrizione della stessa geminazione, secondo un principio di Eulero sugli assi di rotazione, che basta sia semplicemente invocato.

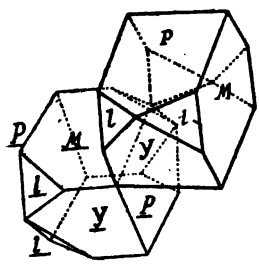


Fig. 401 *a*.

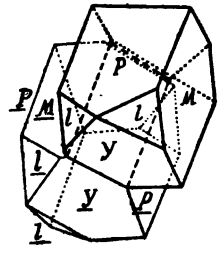


Fig. 401 *b*.

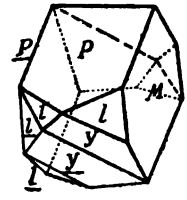


Fig. 401 *c*.

3ª legge. *L'asse di geminazione giace in una faccia ed è normale ad uno spigolo.* Con un capovolgimento di uno dei due cristalli attorno siffatto asse, esso entra nella posizione dell'altro formante il geminato, ed i due cristalli hanno la detta faccia comune e così pure lo spigolo perpendicolare all'asse. Senza ripetere alcuni dei precedenti esempi, che potrebbero essere definiti con la 3ª legge, possiamo rilevare in ispecial modo la geminazione della mica rappresentata

nella fig. 399 ad asse AA, giacente in $c(001)$, e perpendicolare ad $[110] = [m\ c]$.

4ª legge. *L'asse di geminazione è la bisettrice di due spigoli*, e perciò giacente nel loro comune piano. Con questa legge si può descrivere una geminazione constatata da Brögger nella gibbsite $Al(OH)_3$. La fig. 400 reca appunto l'effige di un tale geminato, ove l'asse di geminazione è in $c(001)$ e divide per metà l'angolo fra gli spigoli $[010]$ e $[110]$, di guisa che questi due spigoli si coprono reciprocamente.

5ª legge. *L'asse di geminazione è la bisettrice di due facce*, ed è quindi perpendicolare al loro comune spigolo.

La geminazione conosciuta col nome di Baveno può entrare in questa legge, spesso osservata non solo nell'ortoclasio ma ancora nei feldispati triclini. L'asse di geminazione è la bisettrice delle facce $M(010)$ e $P(001)$. I due cristalli di ortoclasio componenti questo geminato hanno la posizione indicata nella fig. 401 *a*, ove la faccia P dell'uno coincide con la faccia M dell'altro e viceversa. Di solito i due cristalli del geminato sono compenetrati parzialmente come nella fig. 401 *b*, o completamente come nella fig. 401 *c*, o anche giustaposti. Alcuni autori descrivono questa geminazione applicando la prima legge cioè ad asse perpendicolare a una delle facce del prisma $n\{021\}$ fig. 70, pag. 76, ma questo modo di vedere non corrisponde ai feldispati triclini, ove le facce $\{021\}$ non fanno angoli eguali con (010) e (001).

29. EMITROPIE O GEMINAZIONI COMPOSTE. — La fig. 373 ci presenta una geminazione composta, poichè consiste di tre cristalli secondo la emitropia albitica. Abbiamo anche riferito geminazioni

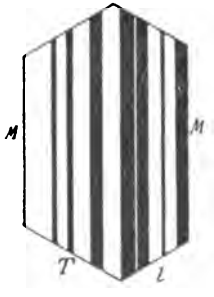


Fig. 402.

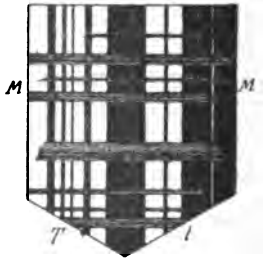


Fig. 403.

composte nella aragonite fig. 379, 380, 381 e 382; più spesso ancora la stessa geminazione si ripete nella cerussite. Geminazioni composte sono numerosissime nelle varie specie minerali, tanto che esse co-

stituiscono un carattere specifico di queste. Si può affermare che la geminazione albitica dei feldispati, è un fenomeno comunissimo, non meno che la geminazione periclina fig. 398. Vi sono feldispati triclini (albite, oligoclasio e andesina) costituiti di lamelle sottilissime associate secondo la legge albitica, combinata con la legge di Karlsbad; tale è p. e. quello effigiato nella fig. 402 in sezione perpendicolare a [001]. *Poligeminazioni* o *ingeminazioni* secondo le due leggi albitica e periclina sono riprodotte nella sezione fig. 403; le lamelle sono incrociate. Per questo riguardo è ancora più interessante il microclino ($K Al Si_3 O_8$) il quale è costituito di lamelle incrociate secondo il periclino e l'albitico e tanto sottili che appena il microscopio a forte ingrandimento in luce polarizzata (**62**) (**63**) le può discernere. La fig. 404 dà una sezione di microclino perpendicolare a [100]. Lamelle sottilissime di questo carattere si sono scoperte anche nell'ortoclasio, tanto che è parso a taluni di non riconoscere alcuna differenza tra ortoclasio e microclino, come non vi è alcuna differenza fisica e chimica.

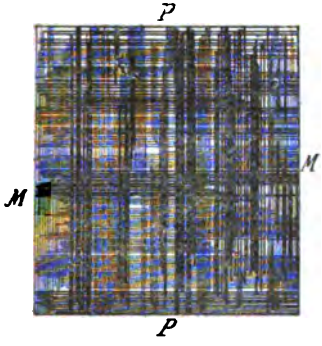


Fig. 404.

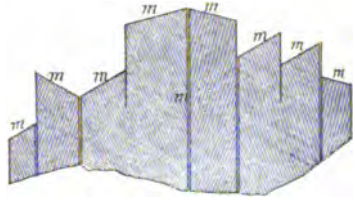


Fig. 405.

La marcasite (Fe S_2) è di solito geminata ad asse perpendicolare a una delle facce $m\{110\}$, fig. 384. Si è anzi osservato che stante la ripetizione di questa legge, si ottiene un ingeminato a dentelli, come nella fig. 405, da giustificare per la marcasite il nome di *pirite pettinata*.

Esponendo la emitropia della calcite secondo il piano di geminazione coincidente con una delle facce del romboedro $\{110\}$, fig. 389, si è osservato che l'emitropia può essere composta ripetendosi più volte su tutto il romboedro inverso, e causando la striatura caratteristica sulle facce del romboedro $\{100\}$. Si veda la figura schematica nella fig. 406.

Il rutilo del dimetrico è spesso oggetto di geminazione composta,

ad asse perpendicolare a una delle facce della bipiramide di II specie {011}, come nella fig. 394, ove l'angolo fra gli assi principali di sim-

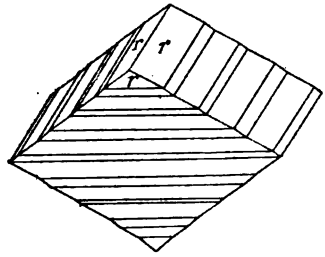


Fig. 406.

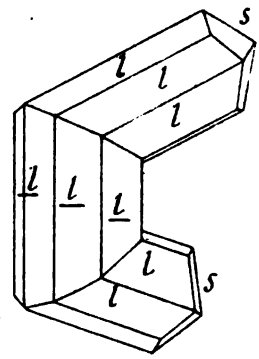


Fig. 407.

metria è di circa 120°; con la ripetizione di questa emitropia si ottiene il geminato composto della fig. 407, assomigliante a un ginocchio onde *genicolata* la geminazione siffatta del rutilo.

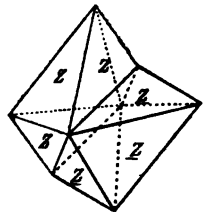


Fig. 408.

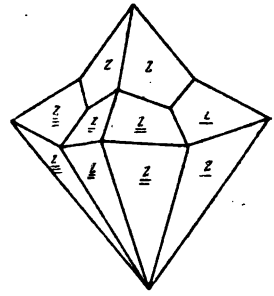


Fig. 409.

La fig. 408 dà la comune emitropia della calcopirite avente come forme la bipiramide tetragona di II ord. $z\{021\}$, e come piano di geminazione una delle facce dei due bisfenoidi $o\{111\}$ e $\omega\{\bar{1}11\}$ fig. 224. Nella fig. 409 è effigiata una emitropia secondo la stessa legge composta di 5 cristalli, aventi la stessa forma $z\{021\}$.

Abbiamo già detto che la geminazione di Manebach è comunissima nel feldispato ortoclasio, il cui sviluppo in tal caso è secondo la zona [100] cioè $M(010)$ e $P(001)$, fig. 374. Due geminati di tal

fatta possono a loro volta associarsi secondo la legge di Baveno fig. 401, e formare un quadrigeminato della fig. 410, il quale si trova diffusissimo nel granito di Baveno.

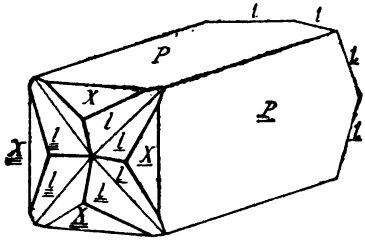


Fig. 410.

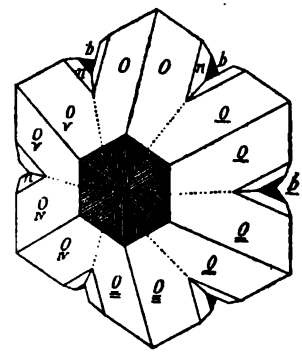


Fig. 411.

La geminazione del crisoberillo fig. 383, può essere ripetuta 6 volte e generare una caratteristica stella esagonale di questo minerale, come è effigiata nella fig. 411.

Nelle emitropie semplici e in quelle composte gli assi di geminazione e i piani di geminazione si presentano come elementi di simmetria del geminato. Tali *simmetrie* sono *apparenti* e si distinguono dalle *simmetrie proprie* del cristallo, in quanto queste ultime esistono in tutti i punti della sostanza, quelle sono limitate solo nei punti di contatto dei singoli individui. Ma quando il cristallo riesce composto di numerosissimi e minutissimi individui associati da costituire una ingeminazione omogenea secondo una o più leggi di emitropia, esso assume uno stato con simmetria diversa da quella, che è propria a ciascun individuo isolato; esso assume una *pseudo simmetria* o *simmetria impropria*. Quest'ultima è un fenomeno legato alla *simmetria propria* del cristallo, poichè le costanti fondamentali sono bensì caratteristiche di una simmetria o di un sistema, ma si avvicinano al carattere di un'altra simmetria o di un altro sistema. Così la pseudosimmetria esagonale dell'aragonite, fig. 379-382 si trova in relazione con l'angolo (110):(1$\bar{1}$0) vicino a 60°. La pseudosimmetria del microclino fig. 404, è in rapporto con l'angolo (010):(001) vicino a 90°. Nè si constata la pseudosimmetria, ossia la ingeminazione, che nei casi limiti ora ricordati. In conclusione una sostanza può essere dotata a varie temperature e pressioni di due simmetrie, propria e impropria; un tale fenomeno prende il nome di *mimesia*.

30. MIMESIA. — *Una sostanza anisotropa ed omogenea avente la proprietà di apparire al cospetto di due simmetrie diverse, a variabile pressione e temperatura, si chiama mimetica.* Il fenomeno stesso è una mimesia. Il microclino fig. 404 è mimetico, sia che esso si presenti nella simmetria del triclino, sia che esso per effetto della ingeminazione ammetta caratteri del monoclino. Esso è in tutto identico all'ortoclasio, ed infatti a temperatura elevata perde la struttura ingeminata e diviene monoclino.

Il pennino, specie di clorite, è una sostanza mimetica, appartenendo al sistema trimetrico con angoli simulanti il sistema trigonale (romboedrico). Infatti il pennino è costituito omogeneamente di lamine trimetriche in posizione di emitropia, come è rappresentato nelle fig. 412 *a*, *b*. Nella fig. 412 *a* è un trigemino con faccia comune *c*(001), e con le forme $n\{101\}$, $p\{132\}$. Nella fig. 412 *b* è una ingeminazione secondo la stessa legge.

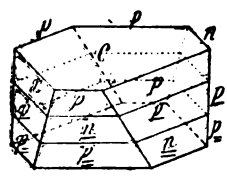


Fig. 412 *a*.

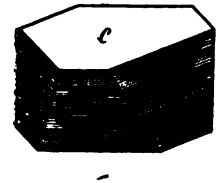


Fig. 412 *b*.

Anche la leucite ($K\,Al\,Si_2O_6$) è mimetica essendo costituita di lamelle sottilissime appartenenti al trimetrico, ma formanti nel loro insieme un cristallo dalle forme monometriche, fra le quali la

Fig. 413 *a*.

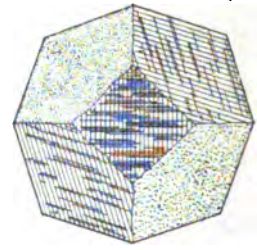


Fig. 413 *b*.

più comune è l'icositetraedro (leucitoedro) $\{112\}$, fig. 413 *a*. La rigatura di tutte le 24 facce dimostra la ingeminazione del cristallo, secondo diverse leggi; la luce polarizzata parallela attraverso una

sezione ne dimostra la costituzione, come nella fig. 413 *b*. È notevole che a 560° C la rigatura e le anomalie ottiche spariscono, la sostanza si fa in tutto omogenea, il cristallo di leucite diviene monometrico; a temperatura sotto 560° C, la sostanza si scinde di nuovo, la ingeminazione si ripresenta, il cristallo ritorna trimetrico, senza mutare naturalmente il suo contorno. Da qui risulta che la mimesia dà l'indizio di due *modificazioni riversibili* (**60**) possibili nella leucite, che a 560° possono trovarsi in contatto.

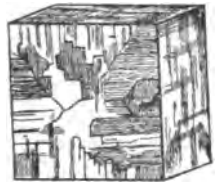


Fig. 414 *a*.

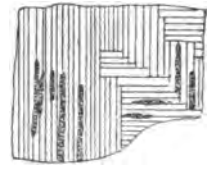


Fig. 414 *b*.

La perowskite ($Ca\,Ti\,O_3$) cristallizza nel sistema trimetrico come l'aragonite ($Ca\,C\,O_3$), ma senza un esame approfondito è difficile determinare che la simmetria della perowskite appartenga effettivamente al trimetrico, stante la sua figura esterna che ha tutto il carattere del monometrico, come si rileva dalla fig. 414 *a*. Ma le facce striate corrispondenti a {100} e le sezioni sottili osservate in luce polarizzata dimostrano che un cristallo di perowskite è una ingeminazione di lamelle sottilissime. Non è dimostrato che la perowskite sia dimorfa, ma il fenomenò accompagnato dagli stessi caratteri è probabilmente analogo a quello che si osserva nella leucite e nella boracite.

Altro esempio consimile offre la boracite ($Mg_7\,Cl_2\,B_{16}\,O_{30}$), la cui figura è data nella fig. 350 come appartenente alla classe 31ª esacistetraedrica con le forme $d\{110\}$, $a\{100\}$, $n\{211\}$ e $w\{1\bar{1}1\}$. Nella fig. 415 *a* è pure effigiato un cristallo di boracite con le forme {100}, {110}, {111} e {1$\bar{1}$1}. Le facce striate, le sezioni vedute in luce polarizzata dimostrano all'incontro che la boracite è una ingeminazione prodotta da lamelle appartenenti al sistema monoclino associate secondo {110}, fig. 415 *b*. La boracite, come la leucite è un cristallo mimetico con due simmetrie, una propria monoclina, una impropria monometrica. A 266° la boracite diviene monometrica, a temperature sotto 266° essa ritorna monoclina. Dunque la mimesia di questa sostanza è dovuta alla vicinanza della sostanza al monometrico, e sta in relazione col dimorfismo.

Sostanze mimetiche si incontrano di frequente nelle zeoliti. La fig. 416 è un effige mimetica della Phillipsite.

L'analcime ($Ca\ Al_2\ (SiO_3)_4 + 2aq$) ha aspetto monometrico come la leucite, con l'icositetraedro {211}, ma così le sue facce striate come le sue anomalie ottiche sono sufficienti per dimostrare che il sistema a cui l'analcime appartiene, è trimetrico o monoclino. L'analcime ha dunque alla stessa temperatura e pressione due simmetrie diverse, ed è quindi mimetica; ed infatti a 350° è il limite fra l'analcime monometrica e l'analcime trimetrica.

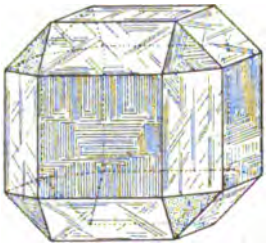


Fig. 415 *a*.

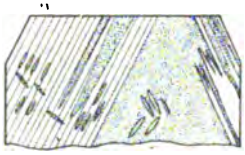


Fig. 415 *b*.

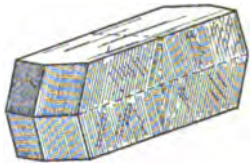


Fig. 416.

Il solfato ramoso Cu_2S del monometrico (**103**) con densità 5,65 e la calcosina Cu_2S del trimetrico, fig. 98, con densità 5,8 quasi eguale alla prima, si trovano nello stesso rapporto come le due modificazioni della leucite. Infatti ad alta temperatura esiste il solfuro ramoso monometrico, a bassa esiste la calcosina del trimetrico, scomposta in lamelle sottilissime in relazione emitropa, donde la stessa densità. La dimostrazione del passaggio da una all'altra forma di Cu_2S vien fatta al microscopio in luce polarizzata riflessa (**85**). La valentinite (Sb_2O_3) presenta analogo fenomeno (**103**).

Dati questi esempi, non si può negare che la mimesia accompagna sempre il polimorfismo, quando le due modificazioni riversibili (**100**), nelle quali la medesima sostanza può cristallizzare, presentano costanti rispettivamente vicine fra di loro. La pseudo simmetria, o simmetria impropria, caratterizza allora l'edificio o il reticolato (**16**), in mezzo al quale si fissa la simmetria propria. Il passaggio da una simmetria all'altra a temperatura determinata è dunque necessariamente istantaneo perchè si compie in tutti i punti, dovechè le trasformazioni in sostanze non mimetiche si compiono in un tempo più o meno lungo e possono dar luogo anche a stati metastabili (**99**).

31. ASSOCIAZIONI ETEROGENEE. — Associazioni eterogenee regolari fra moltissime sostanze colpiscono l'attenzione dell'osservatore. Cristalli di diverse specie si associano assai spesso con facce o zone comuni. Come nelle associazioni omogenee, così anche nelle associazioni eterogenee, ossia fra cristalli di diverse specie, la tensione superficiale è minore della somma delle tensioni superficiali dovute a cristalli isolati. Questo risultato è tanto più evidente, quanto più sviluppate sono le facce e rispettivamente le zone che con l'associazione vengono a coprirsi, e quanto è più grande la costante capillare delle zone e delle facce rispettive. Numerosissimi esempi confermano questa coincidenza.

La fig. 417 rappresenta una associazione fra arsenico e arsenolite (As_2O_3), e precisamente la base (111) dell'arsenico è ricoperta da facce dell'ottaedro dell'arsenolite; anche le facce del romboedro {100} dell'arsenico sono ricoperte dalle facce ottaedriche dell'arsenolite, verificandosi contemporaneamente il parallelismo degli spigoli.

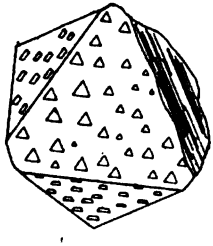


Fig. 417.

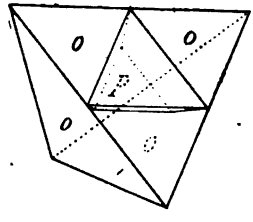


Fig. 418.

La magnetite (Fe_3O_4) si associa regolarmente con l'ematite, la miersite (CuJ.4AgJ) con la iodirite (AgJ), la piromorfite $(PbCl)Pb_4(PO_4)_3$ con la galena PbS, la magnetite (Fe_3O_4) con il rutilo (TiO_2), la blenda (ZnS) con la calcopirite (Fe Cu S_2), la tetraedrite con la calcopirite. La fig. 418 rappresenta quest'ultima associazione con le faccie $o\{111\}$ del tetraedro e con le facce $p\{111\}$ del bisfenoide dimetrico.

La fig. 419 rappresenta un'associazione regolare di cerussite ($PbCO_3$) fig. 91, e di galena (PbS) fig. 293, ove la faccia (011) della cerussite copre una delle facce {100} della galena, e la zona [100] dell'una è parallela alla zona [011] dell'altra. Nella fig. 420 è rappresentato un esaedro di pirite (FeS_2) fig. 318-325 con le striature ca-

ratteristiche in associazione con cristalli di marcasite (FeS_2) fig. 97, dalle forme $M\{110\}$, $l\{011\}$ e $r\{014\}$. Sopra ogni faccia dell'esaedro $\{100\}$ vi è un geminato di marcasite ad asse perpendicolare a $\{110\}$ fig. 384, e orientato in guisa che la faccia di associazione $\{110\}$ di questa è parallela ad una faccia dell'esaedro ed alle striature rispettive.

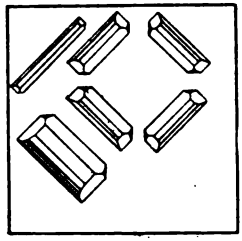


Fig. 419.

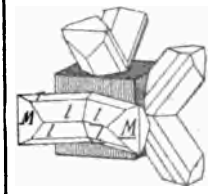


Fig. 420.

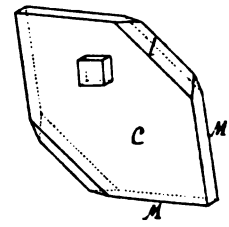


Fig. 421.

All'incontro la base del gruppo fig. 421 è il pinacoide $c\{001\}$ della marcasite; sopra di essa sono adagiati esaedri di pirite con diagonale parallela alla zona $[010]$ ecc.

È notevole, benchè non solita, l'associazione del rutilo (TiO_2) con l'ematite (Fe_2O_3) secondo una legge che caratterizza i cristalli di Cawradi (San Gottardo). Questi cristalli sono sviluppati secondo il pinacoide basale $c\{111\}$ e sovrapposti l'uno sull'altro secondo la base con leggera inclinazione da dare ad ogni gruppo l'aspetto di rosette. Le forme che inoltre si osservano su tali cristalli, sono il romboedro diretto $r\{100\}$, i romboedri inversi $s\{111\}$ e $e\{101\}$ con l'isosceloedro $n\{311\}$ fig. 422. I cristalli di rutilo rosso-bruni sono appoggiati sulla faccia (111) dell'ematite con la loro faccia (100), e

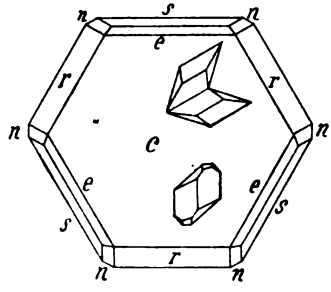


Fig. 422.

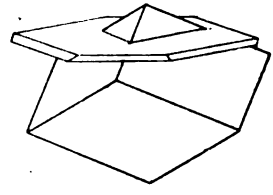


Fig. 423.

conservano le zone dell'una $[110]$ quasi perfettamente parallele con la zona $[001]$ dell'altro.

Moltissimi altri esempi di associazioni eterogenee sono noti fra i minerali, come la calcite con l'aragonite, la dolomite con la clorite, lo zircone con la xenotima, il rutilo con l'anatasio, l'andalusite con la sillimanite ecc.

Nella fig. 423 è effigiata un'associazione regolare di clorite con dolomite assai comune, ove le direzioni principali della dolomite {[110]} sono parallele rispettivamente alle direzioni fondamentali della clorite, sicchè (111) dell'una è ricoperta da (001) dell'altra. — Più caratteristica e direi più elegante ancora è l'associazione regolare fra lo zircone ($SiZrO_4$), fig. 198, e la xenotima (YPO_4) appartenenti

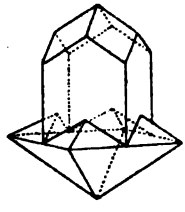


Fig. 424

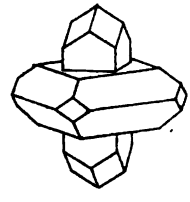


Fig. 425.

entrambi al sistema dimetrico. Le fig. 424 e 425 dànno due esempi bellissimi di questa associazione. E con ciò è ben lungi la fine dell'enumerazione di questi casi. Che dire per esempio della costante associazione fra bronzite e bastite? La trifilina cristallizza associata con la graftonite, l'aragonite col gesso, la staurolite costantemente con la cianite, specialmente negli scisti cristallini del San Gottardo, il pirosseno con la biotite e l'anfibolo, l'aragonite con il quarzo, l'albite con l'ortoclasio e moltissimi altri. — L'albite e l'ortoclasio si alternano in associazione regolare, e così di frequente che l'unione stessa ha preso il nome di pertite. Se poi l'associazione è costituita di minutissimi elementi di albite e ortoclasio da formare un insieme omogeneo analizzabile con il microscopio, essa ha quasi l'aspetto di una specie minerale, in cui K ed Na variano entro limiti larghi, e come micropertite venne anche conosciuta.

Alle associazioni eterogenee regolari si accostano le associazioni di sostanze *isomorfe*, vale a dire *sostanze chimicamente e fisicamente molto vicine fra di loro*. Con l'associazione regolare di sostanze isomorfe si ottiene come risultante omogeneo una sostanza isomorfa che per le sue proprietà tiene delle une e delle altre, e dove i vari componenti si trovano in proporzioni variabili. Innumeri esempi possono quivi citarsi che si conoscono come cristalli misti: così le miscele di albite con l'anortite dando luogo ai vari feldispati triclini, oligoclasio, an-

desite, labradorite, bitownite, ecc.; le miscele in tutte le proporzioni di clorato e di manganato potassico, del pari di perclorato e di permanganato potassico, ovvero di solfato di magnesio e di zinco ecc.

Ma è da notarsi che un'associazione eterogenea fra cristalli di spiccata diversità chimica e fisica può considerarsi come una miscela meccanica, ove i singoli componenti non subiscono alcuna alterazione reciproca per effetto della loro unione. — Le associazioni eterogenee di cristalli *isomorfi* sono da considerarsi come miscele fisiche omogenee, ove i componenti subiscono reciproche deformazioni, in forza delle quali le loro proprietà fisiche si conguagliano. Codeste associazioni eterogenee sono dunque notevolmente diverse dalle prime, e si conoscono perciò come *cristalli misti isomorfi*. Per ripristinare i componenti dalla loro associazione nei cristalli misti si richiede del lavoro termico, come vi abbisogna del lavoro per scindere un soluto dal solvente in una soluzione, nondimeno cristalli misti non sono identici a soluzioni.

LETTERATURA AL CAPITOLO VI.

W. L. LEWIS, *A treatise on crystallography*. Cambridge, 1899.

O. MÜGGE, *Die regelmässigen Verwachsungen von Mineralien* etc. Stuttgart, 1903.

HENRY A. MIERS, *Manuel pratique de Minéralogie*. Paris, 1906.

F. WALLERANT, *Cristallographie*. Paris, 1909.

Vedi le numerose pubblicazioni speciali di Brögger, Haidinger, Lacroix, Rose, Arzruni, Strüver, Artini, Panebianco, Brugnatelli, Negri, Millosevich, Boeris, Billows, Wright, Tschermak, G. Rose, V. Goldschmidt, Baumhauer, Viola, L. Penfield, A. Bianchi, ecc.

CAPITOLO VII

Proprietà meccaniche.

32. ELASTICITÀ. — Un corpo (isotropo o cristallo) sotto l'azione di forze esterne si deforma (in volume e in figura); la deformazione è in generale tanto maggiore quanto più grandi sono le forze induttrici. Le forze interne al corpo che tengono equilibrio alle forze esterne in ciascun istante durante la deformazione del corpo, si dicono *forze elastiche*, quando siano capaci di riportare il corpo al suo stato iniziale al cessare delle azioni esterne. Il fenomeno pertanto che un corpo riprende la sua forma e il suo volume iniziali, dopo essere stato deformato e dopo cessate le forze deformatrici, si chiama *fenomeno di elasticità*. I corpi stessi godenti di tale proprietà si dicono *elastici*.

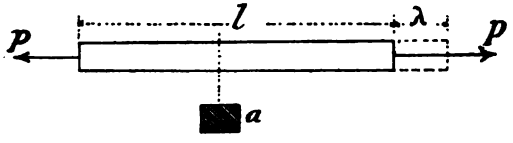


Fig. 426.

Supponigasi che il fenomeno consista nell'allungamento di una sbarra, la cui lunghezza è considerevole per rispetto alla sua sezione trasversale. Sia P la forza esterna di tensione applicata alla detta sbarra, la cui lunghezza sia l, fig. 426, e la sezione trasversale a. L'allungamento che essa subisce per effetto della forza P sia λ. Dato che al cessare della forza esterna P cessi completamente la deformazione, l'esperienza insegna che fra le quantità suddette esiste la seguente relazione:

$$\lambda = \varepsilon \frac{l}{a} P, \quad \text{ovvero} \quad P = E \frac{a}{l} \lambda \qquad (27$$

essendo ε il *coefficente d'elasticità*, ed $E = \frac{1}{\varepsilon}$ il *modulo d'elasticità* alla tensione.

Per la determinazione razionale di ε si ricorre, così per i corpi amorfi come per i cristalli, al fenomeno della flessione elastica. A tal fine si estrae dal corpo in esame una sbarra rettangolare nella direzione, secondo la quale si vuol determinare il modulo ε, la si appoggia orizzontalmente ai due estremi, e la si carica nel mezzo con un peso isolato P. L'inflessione che essa per tal modo subisce è determinata dalla freccia η_1, fig. 427. Sia l la distanza fra gli appoggi, b la larghezza della sbarra, d la sua altezza, ne viene la seguente relazione:

$$\eta_1 = \varepsilon \frac{P}{4\,b}\left(\frac{l}{d}\right)^3,$$

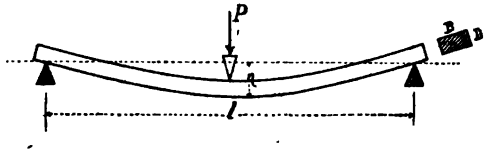


Fig. 427.

donde si ricava il valore del coefficente d'elasticità:

$$\varepsilon = \eta_1 \cdot \frac{4\,b}{P}\left(\frac{d}{l}\right)^3 \qquad (28$$

La flessione è in generale accompagnata da *torsione* nei cristalli, tranne nel caso in cui la sbarra sia tagliata parallelamente o normalmente a un piano di simmetria del cristallo.

I fenomeni elastici, dilatazione, pressione e torsione, sono naturalmente centrici; il vettore che dà il valore della forza elastica è un *bivettore*. Da qui segue che le proprietà elastiche distinguono gruppi di cristalli con centro.

Le 32 classi cristalline con l'aggiunta del centro di simmetria si riducono a 11 gruppi, dove due gruppi del monometrico sono identici per le loro simmetrie, e così dicasi di due gruppi dell'esagonale. Dato questo, i gruppi cristallini, che possono essere distinti per le loro proprietà elastiche, sono nove.

Per distinguere questi 9 gruppi si costruisce la *superfice di dilatazione elastica* per ciascun gruppo, vale a dire si determina la dilatazione elastica per ogni direzione, e si porta su di essa a partire da un centro il coefficente di dilatazione (di elasticità). Il luogo degli estremi

così ottenuti è la superfice di dilatazione. La teoria dimostra che ogni gruppo elastico ha un certo numero di costanti, le *dilatazioni principali*, in base alle quali la superfice di dilatazione si può costruire. I 9 gruppi di cristalli sono i seguenti:

1° *gruppo.* — A questo gruppo appartengono i cristalli del monometrico, che, come vedremo, sono isotropi per la luce. Le costanti che determinano la superfice di dilatazione sono tre. Gli elementi di simmetria elastici sono 9 piani e 13 assi, quelli precisamente che determinano la simmetria della classe esacisottaedrica. Carattere di questa superfice è che i piani diametrali perpendicolari rispettivamente agli assi 3-ri la tagliano secondo cerchi, come è indicato con linee punteggiate nella fig. 428, la quale rappresenta la superfice di dilatazione della fluorite ($Ca F_4$).

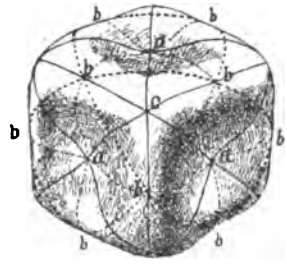


Fig. 428.

A questo gruppo seguono 5 gruppi elastici dotati di un asse di isotropia ottica. Essi sono:

2° *gruppo.* — Appartengono a questo gruppo i cristalli del sistema esagonale. Le costanti che determinano la superfice di dilatazione elastica, sono tre; la quale è una superfice di rotazione, sicchè le sezioni perpendicolari all'asse principale sono cerchi. Di questo gruppo sono conosciute le costanti elastiche del Berillo.

3° *gruppo.* — Vi appartengono i cristalli del trigonale, classi scalenoedrica, trapezoedrica e piramidale ditrigonale, i cui rappresentanti fra i minerali sono rispettivamente la calcite, il quarzo e la tormalina. Quivi le costanti della superfice di dilatazione elastica sono quattro; il piano diametrale perpendicolare all'asse 3-rio la sega in un cerchio. Gli elementi di simmetria di questa superfice sono un asse 3-rio, 3 piani in esso contenuti, e 3 assi 2-ri a questi rispettivamente perpendicolari; sono precisamente quegli elementi che individuano la classe scalenoedrico-trigonale. La superfice di dilatazione

ha 6 costanti. La fig. 429 rappresenta la superfice di dilatazione della calcite.

4° *gruppo.* — Quivi appartengono le ulteriori due classi del sistema trigonale, cioè romboedrica e piramidale. La superfice di di-

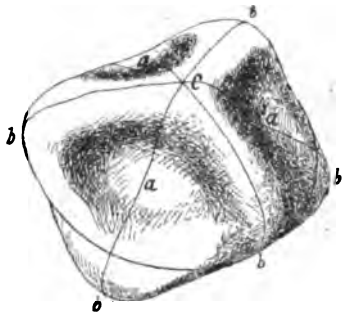


Fig. 429.

latazione elastica ha 6 costanti, un asse 3-rio ed è segata da un piano perpendicolare all'asse in un cerchio. — Sono state determinate le costanti della dolomite.

I seguenti due gruppi includono le 7 classi del sistema dimetrico,

5° *gruppo.* — Vi appartengono i cristalli delle classi bipiramidale ditetragonale, trapezoedrica, piramidale ditetragonale e scalenoedrica. La superfice di dilatazione elastica ha un asse 4-rio, quattro piani di simmetria in esso contenuti due a due ortogonali, quattro assi 2-ri ad essi rispettivamente perpendicolari e il piano di simmetria perpendicolare all'asse 4-rio. Essa è determinata da 6 costanti e non possiede sezioni circolari.

6° *gruppo.* — Vi appartengono i cristalli delle classi bipiramidale tetragonale, piramidale tetragonale e bisfenoidale tetragonale. La superfice di dilatazione elastica è determinata da 7 costanti, ha un asse 4-rio ed il piano di simmetria ad esso normale; sono gli elementi spettanti alla classe bipiramidale tetragonale.

I cristalli non aventi assi di isotropia ottica, ma dotati di due assi ottici, appartengono ai seguenti tre gruppi elastici:

7° *gruppo.* — I cristalli di questo gruppo sono del sistema trimetrico. La superfice di dilatazione elastica ha tre assi di simmetria 2-ri e tre piani di simmetria ad essi rispettivamente normali; sono precisamente gli elementi che distinguono la classe bipiramidale rombica. — Le costanti che la individuano sono in numero di 9. La

fig. 430 dà la superfice di dilatazione elastica della baritina ($BaSO_4$), le cui costanti sono pienamente note.

8° *gruppo*. — La superfice di dilatazione elastica gode di un piano di simmetria e di un asse 2-rio ad esso normale, elementi di

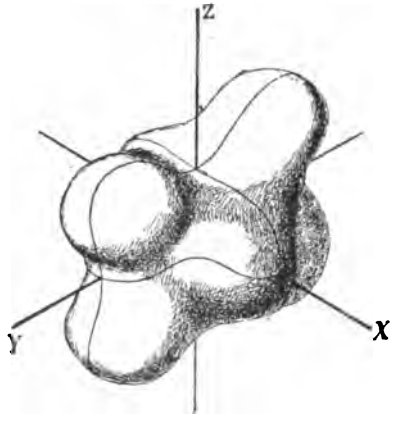


Fig. 430.

simmetria che distinguono la classe prismatica del sistema monoclino. — Per la determinazione di questa superfice vi abbisognano 13 costanti.

9° *gruppo*. — Vi appartengono i cristalli delle classi pinacoidale e pediale del sistema triclino. La superfice di dilatazione è irregolarissima; è determinata da 21 costanti ed ha solo il centro di simmetria.

Da questo riassunto brevissimo sulle proprietà elastiche dei cristalli emergono come possibili tre assi di simmetria cioè 2-rio, 3-rio e 4-rio. L'asse 6-rio non è contemplato nelle proprietà elastiche, poichè la superficie di dilatazione elastica relativa ai cristalli appartenenti al sistema esagonale è una superfice di rivoluzione. La legge di Hauy (**13**), ossia la legge degli indici razionali semplici, rende possibili nei cristalli quattro assi di simmetria 2-rio, 3-rio, 4-rio e 6-rio. E per mettere in luce ancora più intensa la differenza, che passa fra le proprietà elastiche e la legge di Hauy, osserviamo che le leggi elastiche si riferiscono a un mezzo omogeneo anisotropo senza limiti capace di deformarsi e di riprendere la sua forma iniziale, la legge di Hauy si basa sull'equilibrio stabile di contatto fra cristallo e mezzo amorfo, che lo limita. La legge di Hauy non dimostra perciò le proprietà elastiche, e viceversa queste non servono a sostegno di quella. È da notarsi ancora che tutti i cristalli senza eccezione

sono anisotropi per rispetto ai fenomeni elastici, sicchè è giustificata la definizione: *cristalli essere i corpi omogenei, solidi, liquidi o fluenti anisotropi per le quantità elastiche* (**5**).

33. LIMITE D'ELASTICITÀ, PLASTICITÀ, SCORRIMENTO. — La teoria dell'elasticità, di cui si è appena fatto cenno (**32**), è applicabile a corpi ideali (amorfi o cristalli), dove l'elasticità è perfetta o quasi perfetta, vale a dire a corpi tali (come p. e. la mica, il quarzo ecc.) che riprendono esattamente la loro forma primitiva, appena le forze esterne deformatrici, vengono a cessare. Ma in realtà in tutti i corpi, amorfi o cristalli, le deformazioni non dispaiono mai al cessare delle forze esterne, o limitatamente solo allorquando le forze esterne deformatrici sono relativamente piccole ed hanno breve durata; in realtà vi rimane sempre una *deformazione residuale o permanente* in dipendenza dello sforzo esterno, della durata del cimento, e delle proprietà elastiche del corpo; vale a dire si oltrepassa in generale il *limite d'elasticità*.

Questa nozione ha naturalmente un valore pratico, perchè il limite di elasticità non è determinabile, e non esiste nemmeno. Non vi è l'istante ove apparisce il primo indizio di deformazione permanente, come non vi è l'istante ove un corpo incomincia ad essere liquido, nè un istante ove incomincia ad essere solido; solamente amorfo e cristallino hanno un limite preciso e determinabile.

Ad ogni modo praticamente si assegna un limite di elasticità, quando incomincia a mancare la proporzionalità fra dilatazione e sforzo esterno. Sia dunque P_1 *il limite di elasticità* inteso in questo senso, riferito all'unità di area (1 cm^2). Se lo sforzo esterno aumenta oltre il limite P_1 la deformazione permane, e finalmente ad un limite P_2 il corpo si disgrega.

Un cristallo si dice assolutamente fragile per $P_2 = P_1$, quando cioè la rottura del cristallo avviene al limite d'elasticità.

Per ogni altro valore positivo di $N = P_2 - P_1$ il cristallo è *plastico*, poichè ha la proprietà di permanere deformato.

Il numero $N = P_2 - P_1$ è un indice inteso a valutare la proprietà plastica di un corpo, che nei cristalli varia con la direzione. N è il *modulo della plasticità*, il rapporto

$$n = \frac{N}{P_2} = \frac{P_2 - P_1}{P_2} = 1 - \frac{P_1}{P_2}$$

è il *grado della plasticità*.

L'esperienza insegna che tutti i cristalli sono plastici in minore o maggiore grado, cioè tutti i cristalli subiscono qualche deforma-

zione permanente sia pure piccolissima, persino quelli che praticamente sembrano rigidi, fragili ed elastici quali il quarzo, l'asbesto, la mica, la calcite ecc.

Vi sono all'incontro cristalli che si inflettono facilmente e rimangono piegati, posto che le forze esterne siano continuative per quanto deboli. Così si comportano l'amianto, la clorite, il gesso, il talco, la grafite, l'orpimento, l'antimonite, il ghiaccio ecc.

L'antimonite e il gesso si trovano inflessi già naturalmente per le pressioni laterali e longitudinali esercitate dal terreno racchiudente; e si può dimostrare questo fenomeno esercitandovi le pressioni artificialmente. Cristalli di gesso si piegano con la semplice compressione delle dita. Inflettendo e comprimendo un cristallo di antimonite nella direzione dell'asse [100], vi si formano delle striature sulle facce (100) e (010) parallele al pinacoide (001). Si osserva inoltre che l'inflessione è dovuta allo scivolamento di lamine sottilissime, nelle quali il cristallo si divide, scivolando nel piano (001) lungo l'asse [010]. La fig. 431 dà l'effige di un cristallo di antimonite ripiegato come si presenta naturalmente.

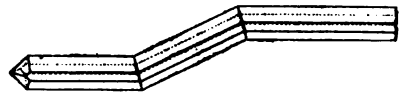


Fig. 431.

È dimostrato che i cristalli nel luogo di inflessione residuale conservano il carattere di stato cristallino, omogeneo ed anisotropo, non diverso da quello intatto; donde segue che la deformazione permanente consiste in un semplice scorrimento delle particelle cristalline parallelamente a determinati *piani*, i quali appunto si chiamano di *scivolamento*, *scorrimento* o *traslazione*.

Con una esperienza semplicissima sul salgemma si può dimostrare l'esistenza di piani di scivolamento come causa di deformazione. Si chiude un esaedro (o cubo) di salgemma fra due ganasce di ghisa, l'una concava, l'altra convessa, fig. 432, sottoposte a una forza di compressione *P*. L'esaedro (figura punteggiata) si deforma nella forma a tratteggio, pronunziandovisi dei piani di scivolamento paralleli alle facce del rombododecaedro, mentre come è noto i piani di sfaldatura sono paralleli rispettivamente alle facce dell'esaedro (**35**).

Piani di scorrimento si determinano in una sostanza cristallizzata in seguito a conveniente cimento esterno. Un cristallo dotato di una sola posizione di scorrimento può metterla in evidenza facil-

mente quando sia foggiato a sfera e sia schiacciato fra due piani paralleli compressori; esso si divide infatti in lamelle sottili, fig. 434, inclinate, e in virtù dello scivolamento di esse, vi si determina la deformazione della sfera.

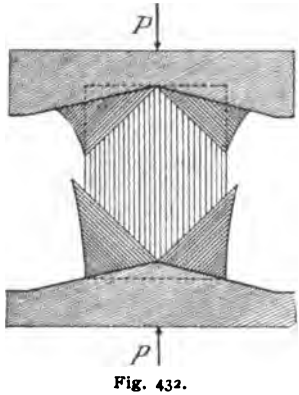


Fig. 432.

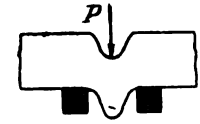


Fig. 433 *a*.

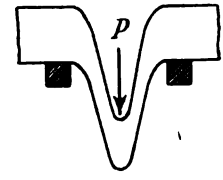


Fig. 433 *b*.

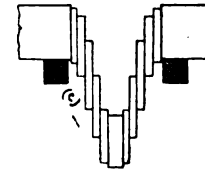


Fig. 433 *c*.

Per dimostrare la plasticità del ghiaccio si tagli un prisma di ghiaccio, che viene indi appoggiato su due estremi e caricato con un peso *P* nel mezzo, fig. 433 *a;* dopo un certo tempo il prisma di ghiaccio si inflette, si piega, si prolunga come nella fig. 433 *b;* l'inflessione del ghiaccio è talvolta così profonda che i due estremi d'appoggio si devono scostare. La spiegazione che si può dare di questo fenomeno è rappresentata schematicamente nella figura 433 *c;* l'inflessione che il ghiaccio subisce è dovuta a piani di scorrimento paralleli. Questa spiegazione può giustificare il movimento dei ghiacciai, benchè quivi non ha minor valore un secondo fattore, cioè il rigelo dovuto alla pressione.

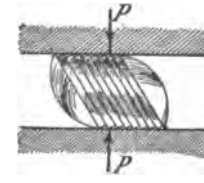


Fig. 434.

Anche i cristalli molli fluiscono, perchè le loro particelle scorrono secondo determinati piani senza perdere il loro orientamento.

La prima sostanza cristallina conosciuta, estremamente plastica e molle come la cera, è il joduro di argento AgJ alla temperatura sopra 146°, che cristallizza nel sistema monometrico. Si osservi che sotto 146° esso cristallizza nel sistema esagonale (jodite fig. 167). Il joduro d'argento monometrico può essere deformato facilmente con leggera compressione fra le dita, senza che perciò perda del suo carattere cristallino. Analoghe proprietà ha il nitrato d'ammonio fra 32° e 83°, e tutti gli oleati alcalini (6), (9). Si può anzi sostenere che la fluidità di certi cristalli, detti *cristalli liquidi*, è dovuta a piani di scorrimento. Solo una indagine più profonda sulla struttura potrà giustificare questa teoria.

I piani di scorrimento sono in generale paralleli a facce aventi indici piccoli, ossia facce a piccolo accrescimento perpendicolare, come ad esempio nell'antimonite, nel salgemma, nel ghiaccio ecc.

La plasticità, benchè dovuta sempre alla stessa causa, si manifesta sotto vari aspetti. Ci sono p. e. cristalli molto *flessibili* come il talco, la clorite, il gesso, l'orpimento, il nitrato di ammonio ecc.; altri sono *malleabili* e *duttili* come l'oro, l'argento, il rame, il platino, il ferro ecc. secondo che siano estensibili in lamine sottili o distendibili in fili sottili. Le foglie di oro ordinarie hanno uno spessore di 0.0001 mm. circa. Faraday è arrivato ad ottenere, per via indiretta, foglie d'oro di spessore 0,000.001 mm. Si fabbricano fili di platino dello spessore di 0,000.05 mm. e fili di quarzo dello spessore di 0,000.3 millimetri.

34. EMITROPIE ARTIFICIALI, FIGURE DI PERCUSSIONE E PRESSIONE. — Lo scorrimento, lo scivolamento e la traslazione sono fenomeni assai diffusi nei cristalli e diffusamente studiati. Abbiamo veduto che le deformazioni e persino la fluibilità sono spiegabili con lo scorrimento delle particelle costituenti il cristallo secondo determinati piani; anzi si può aggiungere che le deformazioni e la fluibilità dei cristalli non deve avere altro principio, se il cristallo debba conservare dopo la deformazione la stessa natura e simmetria come l'esperienza insegna; ossia lo stato cristallino non cambia di stato con la deformazione. Il fenomeno dello scorrimento è venuto anche in aiuto per spiegare le emitropie semplici e composte, e per riprodurle artificialmente. Classiche per questo riguardo sono le esperienze sulla calcite.

Si prenda a tal fine un romboedro di calcite e se ne smussino due vertici opposti con piani paralleli, come è indicato nella fig. 435 *a* con linee punteggiate; se su di essi si fanno agire normalmente due pressioni P eguali ed opposte, formanti una coppia, fig. 435 *b*, in seguito a continuato cimento, il romboedro si divide in lamelle

sottili associate secondo {110} (fig. 133 e 139); è questa appunto la emitropia naturale veduta nella fig. 389 e la ingeminazione riprodotta nella fig. 406.

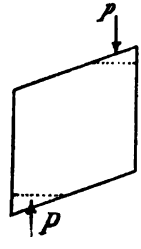


Fig. 435 *a*.

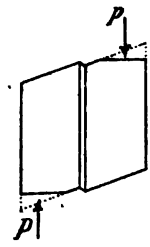


Fig. 435 *b*.

Si ottiene un analogo risultato più semplicemente appoggiando su un piano orizzontale un romboedro di calcite con uno dei suoi spigoli (lo spigolo ad angolo ottuso), ed applicando perpendicolarmente una lama di coltello sullo spigolo apposto. Dato un colpo secco alla lama così appoggiata, fig. 436, le particelle di calcite scivolano lungo uno dei piani {110}, e dopo avvenuto lo scorrimento, una parte

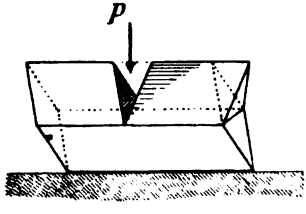


Fig. 436.

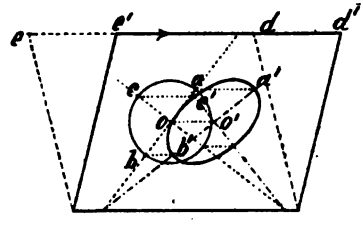


Fig. 437.

di calcite si viene a trovare in posizione di emitropia con la parte del cristallo rimasta sul posto. Si può anche seguire il fenomeno dopo avere tracciato su una faccia laterale un cerchio, ed osservando la figura che prende il cerchio in seguito alla deformazione. Nella fig. 437 è segnato il cerchio e la sua deformazione, che è un'elisse.

Deformazioni analoghe si ottengono sul nitrato di sodio ($NaNO_3$) sull'antimonite (Sb_2S_3), sul bismuto (Bi) ecc.

Si osservano non di rado piani di scorrimento ed emitropie ad essi dovute nell'ematite, nel corindone, nel pirosseno ecc.

Le cosidette *figure di percussione* sono un fenomeno dovuto

a piani di scorrimento. Esse si ottengono applicando su una faccia del cristallo in esame una punta resistente (un po' ottusa), ed esercitandovi una percussione con un colpo secco di maggiore o minore intensità secondo la resistenza del cristallo sulla faccia in esame. In seguito a questa percussione la superfice del cristallo si divide secondo una figura radiale, i cui raggi si trovano su piani di scorrimento. Sulla faccia dell'esaedro del salgemma si genera una stella a 4 raggi paralleli rispettivamente alle facce del rombododecaedro, fig. 438 *a* e fig. 432. Su una faccia dell'ottaedro del salgemma la figura radiale di percussione è a 3 raggi, fig. 438 *b*, che sono rispettivamente paralleli ai piani del rombododecaedro. Le facce basali {001} della mica generano figure di percussioni di 6 raggi, fig. 439.

Fig. 438 *a*.

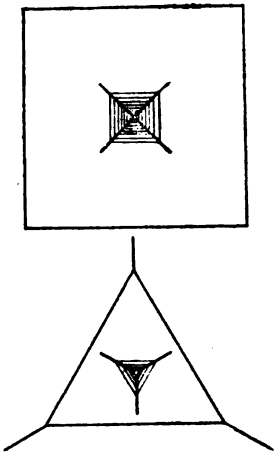


Fig. 438 *b*.

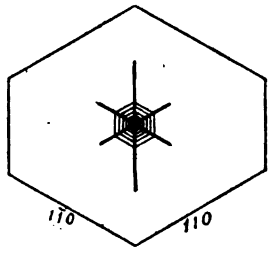


Fig. 439.

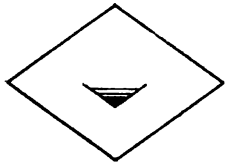
due dei quali nel piano di simmetria (010), le altre quattro rispettivamente nelle facce del prisma {110}.

I cristalli dotati di sfaldatura sono per questo riguardo interessanti, se le figure di percussione vengono provocate su facce inclinate verso i piani di sfaldatura o diversamente inclinate (**35**), poichè le figure di percussione in tale caso sono acentriche. La calcite è la sostanza di nuovo meglio studiata per questo riguardo. Sulle facce del romboedro {100} fig. 131, le figure di percussione consistono di due raggi paralleli agli spigoli del romboedro {100} e di una serie di divisioni parallele alle facce del romboedro inverso {110} fig. 133. Le dette figure di percussione sono rappresentate nella

fig. 440 *a*. Sul pinacoide basale della calcite $c\{111\}$ fig. 139, le figure di percussione consistono di tre raggi paralleli rispettivamente alle facce del prisma esagonale di 2° ordine $\{1\bar{1}0\}$ con divisioni secondarie parallele rispettivamente alle facce $\{110\}$ con piani di scorrimento. Vedi la fig. 440 *b*.

Molta analogia con le figure di percussione hanno le cosidette *figure di pressione*, che si ottengono con pressione continuativa senza scosse, esercitata da una punta ottusa appoggiata normalmente

Fig. 440 *a*.



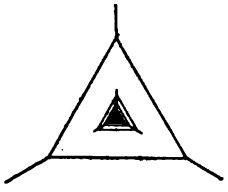


Fig. 440 *b*.

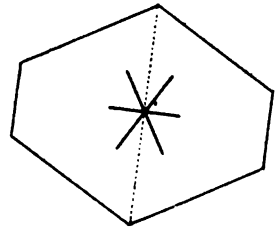


Fig. 441.

alla faccia in esame. Le direzioni radiali di queste figure non coincidono sempre con le direzioni radiali delle figure di percussione; nondimeno i piani, secondo i quali le dette figure si conformano sono paralleli rispettivamente a piani di scorrimento. Nella fig. 441 sono tracciati i raggi delle figure di pressione che si ottengono sulle facce $c\{001\}$ della mica; essi fanno circa 30° con i rispettivi raggi della figura di percussione; confronta con la fig. 439.

35. SFALDABILITÀ. FRATTURA. — Nella deformazione di un cristallo (**33**) conviene avere riguardo a due limiti delle forze esterne in vista delle proprietà meccaniche. Il primo limite è P_1, limite di elasticità, ove incominciano a manifestarsi le proprietà plastiche, la flessibilità, la malleabilità, la duttilità, lo scorrimento, la fluenza, la fluibilità; il secondo P_2 è il limite di plasticità ove incomincia la rottura, la disgregazione. La rottura si manifesta in quei luoghi, ove la massa ha la più piccola resistenza, e si possono dare due casi: o la più piccola resistenza è minima per tutte le forze esterne comunque

applicate, ovvero essa è la più piccola in rapporto con la momentanea cimentazione esterna. Nel primo caso la rottura avviene secondo determinati piani invariabili e si chiama *sfaldatura* o *frattura lamellare;* nel secondo caso essa si manifesta secondo eventuali superfice, che possono essere piane o non piane e si chiama *frattura*.

La frattura e la sfaldatura, specialmente quest'ultima, sono termini caratteristici dei cristalli. La sfaldatura ha posizioni di massima densità, perpendicolarmente alle quali l'accrescimento è minimo (legge di Curie (**10**)), ossia posizioni dagli indici semplici (legge di Hauy (**13**)). Sfaldature eguali sono date dalla stessa forma, come sfaldature diverse appartengono a forme diverse.

Nel *sistema triclino* si hanno sfaldature diverse. Così la sfaldatura {001} fig. 54 nell'albite è molto più perfetta della sfaldatura {010}. Analogamente nel disteno: molto perfetta è la sfaldatura {100} fig. 55, meno perfetta {010}.

Nel *sistema monoclino* vi possono essere sfaldature due a due eguali, poichè due sfaldature eguali appartengono a un prisma. Una sfaldatura è o (*hol*) parallela o (010) normale all'unica zona [010] che trae una faccia (010) normale. La sfaldatura (001) della mica è la più perfetta che si conosca nei minerali. Il gesso ha tre specie di sfaldature; perfettissima è la sfaldatura {010} fig. 66, meno perfette sono le eguali sfaldature secondo il prisma {111} e così pure secondo il pinacoide {100}. Notevoli sono le sfaldature dell'ortoclasio fra loro ortogonali, fig. 70, che hanno insieme analogia con quelle dell'albite fra loro quasi ortogonali; molto perfetta è la sfaldatura {001}, meno {010}. Le due sfaldature prismatiche {110} distinguono a colpo d'occhio il pirosseno (fig. 68) dall'anfibolo (fig. 69), non tanto perchè in quello la sfaldatura è meno perfetta che in questo, quanto per l'angolo fra due sfaldature che sta intorno a 90° nel pirosseno e a 120° nell'anfibolo.

Nel *sistema trimetrico* vi sono parecchie sostanze, le quali col carattere della sfaldabilità possono essere individuate. Così la Brookite, i carbonati, la marcasite, la calcosina, la staurolite ecc. o non hanno sfaldature affatto o appena tracce. All'incontro i solfati anidri di terre alcaline ($\ddot{R}\,S\,O_4$) sono distinti per le loro sfaldature perfette. Tali sono la baritite, l'anglesite, la celestite, che sfaldano perfettamente secondo il pinacoide {001}, e un po' meno esattamente secondo il prisma {110}, fig. 93, 94, 95.

Nell'anidrite ($Ca\,S\,O_4$) fig. 96, spiccano tre sfaldature di carattere diverso secondo i pinacoidi {100}, {010} e {001}.

Molto perfetta è la sfaldatura basale {001}, fig. 100, del topazio. L'orpimento ($As_2\,S_3$) fig. 88 *a*, e l'antimonite ($Sb_2\,S_3$) fig. 88 *b* si assomigliano per la loro sfaldabilità perfetta secondo il pinacoide {010}.

Nel *sistema trigonale* le sfaldature eguali sono in numero maggiore che nei precedenti sistemi. Una sola sfaldatura non può essere che secondo il pinacoide basale {111}. Indi sfaldature eguali sono in numero di tre o secondo il romboedro per lo più {100} o secondo il prisma di I ordine {1$\bar{1}$1}. Così il nitrato di sodio, fig. 130, la calcite, la siderite, la magnesite, la dolomite, la smithsonite ecc. sfaldano perfettamente secondo {100}. Anche il dioptasio ($Cu\,H_2\,Si\,O_4$), fig. 147, sfalda perfettamente secondo il romboedro {100.} Sfaldatura molto imperfetta ha il quarzo secondo {100}; ma si è notato un'altra sfaldatura nel quarzo pure imperfetta secondo il romboedro inverso {2$\bar{2}$1}. Il cinnabro (HgS) invece sfalda assai bene secondo il prisma di I ord. {1$\bar{1}$1}, fig. 158.

I biossidi del *sistema dimetrico* zircone, thorite, rutilo, cassiterite, polianite, anatasio ecc. sfaldano in generale imperfettamente; nemmeno i tungstati, i molibdati ecc. hanno sfaldature perfette ben distinte.

Nel *sistema esagonale* il berillo ($Al_2\,O_3\,(Si\,O_3)_6$) fig. 255 ha sfaldatura imperfetta secondo la base {0001}. Tracce di sfaldatura hanno i fosfati e gli arseniati.

Moltissime sostanze del *monometrico* sfaldano perfettamente secondo l'esaedro {100}, così la galena (Pb S), il salgemma (Na Cl), la silvina (K Cl). La fluorite (Ca F), la cuprite ($Cu_2\,O$), il diamante (C) ecc. sfaldano secondo l'ottaedro {111}; la blenda (Zn S) secondo il rombododecaedro {110} ecc.

Minerali o cristalli non dotati di sfaldatura si rompono secondo superfice di *frattura*, che può essere piana, o quasi piana, concoide ecc.; la frattura può essere liscia, scheggiata; fibrosa, terrosa, saccaroide ecc.

36. Durezza. — La classica definizione della durezza, alla quale ancora si tiene è: *durezza essere la resistenza, che una superfice liscia di un cristallo (minerale) oppone all'intaccamento di una punta.* Ma è evidente che la durezza così definita dipende dallo stato fisico della superfice in esame, dalla forma della punta e dallo sforzo. Su questa definizione si basa la scala di Mohs, che in mineralogia rende buonissimi servigi, sopratutto per la diagnosi rapida dei minerali o per una prima classificazione di essi.

La scala delle durezze di Mohs è costituita di minerali che in natura sono molto diffusi e si trovano spesso allo stato assai puro. Essi sono i seguenti:

1° talco $H_2\,Mg_3\,(Si_4\,O_3)_4$;
2° gesso $Ca\,S\,O_4 - 2\,aq$;
3° calcite $Ca\,C\,O_3$;

4° fluorite $Ca F_2$;
5° apatite $(Ca P O_4)_3 F$;
6° ortoclasio $K Al Si_3 O_8$;
7° quarzo $Si O_2$;
8° topazio $Al_2 Si_1 O_4 F_2$;
9° corindone $Al_2 O_3$;
10° diamante C.

Un minerale (un cristallo) che rimane in uno di questi intervalli sarà solcato dal più duro che è il susseguente, e solcherà il più tenero che è il precedente nella scala. Così p. e. l'anfibolo è solcato dall'ortoclasio e solca a sua volta l'apatite, onde la sua durezza è nell'intervallo fra 5 e 6. La blenda all'incontro non solca la fluorite nè è striata da questa, onde la sua durezza è 4.

Si possono facilmente classificare i cristalli in questi 10 gradi di durezza, ma sarebbe un errore credere che questi gradi siano termini di una serie ad intervalli costanti; quello che manca in questo metodo relativo alla valutazione della durezza è l'unità.

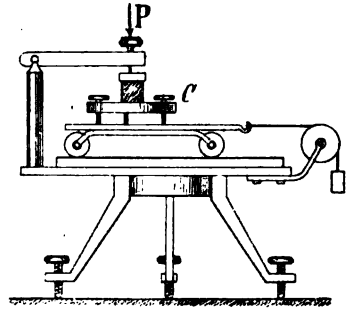


Fig. 442.

Per la conoscenza più precisa della durezza si è costruito un istrumento, che prende il nome di *sclerometro;* il più classico è quello di Seebeck, e i più importanti risultati sperimentali sono quelli di Exner. Lo sclerometro, consiste di due parti, di cui una è la piattaforma ove appoggia, scorre e può girare il cristallo di un angolo dato; l'altra parte consiste di una punta destinata a scalfire il cristallo caricata di un peso *P*, fig. 442.

Questo istrumento ha servito per determinare la durezza dei

singoli minerali costituenti la scala di Mohs, ed esprimerla in grammi. I risultati ottenuti sono i seguenti:

2	gesso	durezza	0,04
3	calcite	»	0,26
4	fluorite	»	0,75
5	apatite	»	1,23
6	adularia	»	25,—
7	quarzo	»	40,—
8	topazio	»	152,—
10	diamante	»	1000,—

Le esperienze sulla durezza eseguite con lo sclerometro hanno dimostrato essere la durezza differente sulle diverse facce di un cristallo e nelle diverse direzioni, persino nei diversi sensi di una direzione. Quest'ultimo fenomeno si è manifestato su quelle facce le quali fanno un certo angolo, diverso da 90°, per rispetto alle posizioni

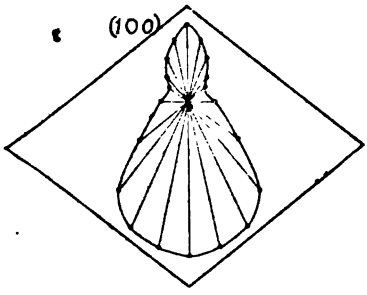


Fig. 443.

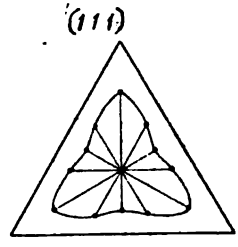


Fig. 444

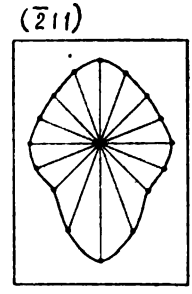


Fig. 445.

di sfaldatura, appunto per la diversa resistenza, che può opporre questa e talvolta possono opporre i piani di scorrimento alla solcatura prodotta da una punta spinta in uno o nell'altro senso di una direzione. Per avere tutto il fenomeno della durezza su una faccia del cristallo, si determina la durezza per tutte le direzioni, la quale come vettore-durezza viene portata sulla direzione in esame a partire da un'origine; indi per punti si costruisce la linea che si chiama *curva delle durezze*.

Le fig. 443, 444 e 445 rappresentano le varie curve delle durezze sulle rispettive facce (100), (111) e (2̄11) della calcite. Ogni vettore di queste curve è la durezza in direzione, senso e grandezza. Atteso le tre sfaldature perfette della calcite secondo {100}, le curve della durezza sono sempre acentrate.

Lo sclerometro non può dare la durezza di un corpo (cristallo) su una faccia in valore assoluto, poichè la durezza dipende dalla forma della punta incidente e dalla sua durezza; di più la scalfittura su una faccia del cristallo vi è quando può essere rivelata con maggiore o minore ingrandimento del microscopio. Hertz e Auerbach proposero di definire la durezza come la resistenza alla pressione di un corpo nel contatto fra una superfice piana e una superfice sferica di esso con dato diametro, quando nel contatto si manifesta uno schiacciamento. Ma è comprensibile che se questa definizione vale per la durezza dei cristalli, un cristallo, ad esempio, non è più duro di un altro perchè resiste di più alla pressione fino allo schiacciamento, ma sibbene perchè resiste anche allo scorrimento. In conclusione vari fattori entrano in funzione della durezza dei cristalli. Un cristallo malleabile è differentemente duro di un cristallo duttile, o di un cristallo pieghevole. Un cristallo molle può resistere di più alla rottura che un cristallo fragile.

37. CORROSIONE. STATO FISICO DELLE FACCE. — Col titolo di corrosione si intende in generale la distruzione delle facce di un cristallo per via meccanica, chimica o chimica-fisica (soluzioni) (**79**). Quest'azione è necessariamente irriversibile, per quanto lenta possa essere (**8**). Onde la corrosione non segue le leggi dell'accrescimento dei cristalli (**10**), e le nuove faccette che per virtù della corrosione, vi si formano, non entrano nella legge di Hauy (**13**). La corrosione sulle facce di un cristallo procede per punti, e si inoltra nella sostanza del cristallo formando *cavità*, e perciò lasciando indietro *rialzi*, limitati da un contorno a *faccette di corrosione* piane o curve. Cavità e rialzi formano insieme le *figure di corrosione*, le quali imprimono alle facce del cristallo il loro *carattere* o *stato fisico* (**15**). Le facce appartenenti a una forma cristallina (**15**) hanno lo stesso carattere fisico, e perciò sono coperte dalle stesse figure di corrosione, in rapporto con una determinata azione esterna. Da qui segue che le figure di corrosione individuano le forme cristalline, la simmetria del cristallo e talvolta anche la sua struttura (**15**).

I mezzi per ottenere sulle facce dei cristalli figure caratteristiche e bene individuate sono molteplici; ora l'azione del solvente o del reattivo deve essere momentanea, energica e rapida, ora lenta, leggera, continuativa e prolungata. Solo l'esperienza deve e può determinarne le modalità.

Esempi.

La fig. 446 rappresenta una faccia esaedrica {100} del salgemma (Na Cl), la fig. 447 una analoga della silvina (K Cl). Le figure di corrosione di entrambi sono tremie formate da faccette piramidali:

nel salgemma le faccette corrispondono a facce di qualche tetracisesaedro; nella silvina le faccette appartengono a facce di un giroedro. Nel salgemma le figure di corrosione determinano due piani di simmetria perpendicolari alla faccia esaedrica in esame, nella silvina mancano siffatti piani di simmetria.

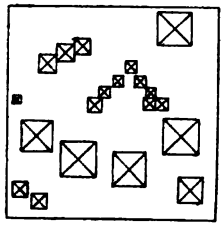


Fig. 446.

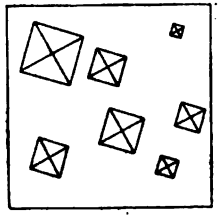


Fig. 447.

Analogamente le figure di corrosione vengono a profitto per la determinazione della simmetria della calcite e della dolomite. Trattate entrambi con acido cloridrico diluito, esse si corrodono; figure di corrosione emergono facilmente su tutte le facce di questi due

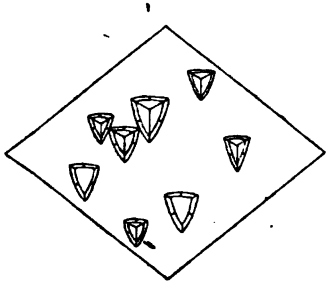


Fig. 448.

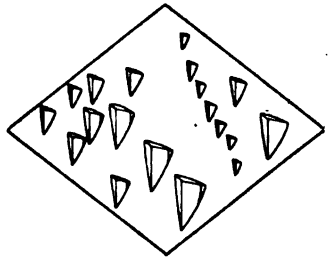


Fig. 449.

minerali. Sono specialmente interessanti quelle che si formano sulle facce del romboedro fondamentale {100}. Nella fig. 448 sono effigiate le figure di corrosione della calcite, nella fig. 449 quelle della dolomite; in quella le dette figure sono monosimmetriche, sicchè il piano di simmetria della calcite è perpendicolare alla faccia in esame e divide per metà le figure di corrosione. Nella dolomite manca siffatto piano.

Si ottengono figure di corrosione sull'apatite trattando questa con acido cloridrico diluito. Sulla base {0001} del cristallo fig. 450 appariscono figure di corrosione esagonali limitate da faccette che

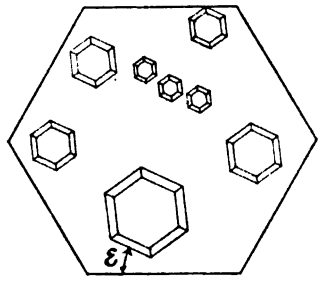


Fig. 450.

corrispondono a piramidi esagonali di III ordine fig. 263, onde la classe in cui cristallizza l'apatite è bipiramidale esagonale. L'angolo ε, fig. 450, varia con la concentrazione dell'acido cloridrico.

Importanti sono le figure di corrosione sulle facce dei romboedri diretto {100} e inverso {122} del quarzo. Con soluzione diluita di

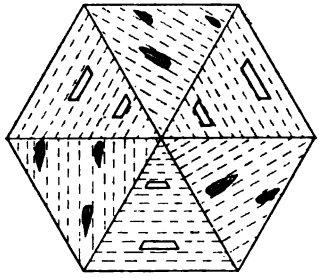


Fig. 451.

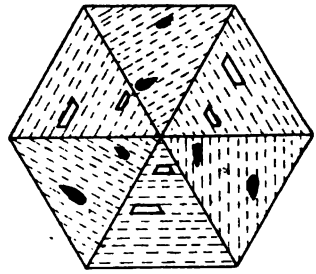


Fig. 452.

acido fluoridrico, le dette facce si coprono di una striatura finissima da conferire alle suddette facce un aspetto sericeo. In mezzo a siffatta striatura si formano degli incavi più o meno profondi corrispondenti a facce trapezoedriche. La differenza tra quarzo destro e quarzo sinistro si rileva dalle fig. 451 e 452. È evidente che con la corrosione si distinguerà facilmente un cristallo di quarzo geminato, come è rappresentato nelle fig. 368 e 391.

LETTERATURA AL CAPITOLO VII.

W. VOIGT-A. SELLA, *Fisica cristallografica*. Milano, 1904.
W. VOIGT, *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig, 1910.
O. LEHMANN, *Molekularphysik*. Leipzig, 1889.
— *Flüssige Kristalle*. Leipzig, 1904.
— *Ueber die Teilbarkeit der Körper*. *Natur*, 1889.
F. WALLERANT, *Cristallographie*. Paris, 1909.

Vedi inoltre le pubblicazioni di Tammann, Mügge, Auerbach, Beusande, Höfer, Luzi, Smyth, Reusch, Beckenkamp, Lord Kelvin, Somigliana, Gonnard, Gaubert, Friedel, Osmondet et Gartaud.

CAPITOLO VIII

Proprietà ottiche.

a) *Nozioni generali.*

38. PROPAGAZIONE DELL'ENERGIA RAGGIANTE NELL'ETERE E NEI MEZZI DENSI. — L'energia luminosa si propaga nei mezzi omogenei in tutte le direzioni con velocità finita, indipendentemente dalla distanza, almeno fin dove l'osservatore può sperimentare. In generale la velocità varia con la direzione; nei mezzi isotropi e nei cristalli monometrici essa è la stessa per tutte le direzioni; nel vuoto essa è 3×10^{10} $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ per tutte le radiazioni, che praticamente è quella dell'aria. D'ordinario la velocità si esprime in cm al secondo; ma la dicitura e le singole espressioni si rendono più semplici, assumendo la velocità raggiante nel vuoto come unità, e dando perciò al tempo l'unità di $\frac{1}{3}\ 10^{-10}$ secondi. Si comprende allora che l'indice di rifrazione n è il reciproco della velocità q in un mezzo denso, cioè $n = \frac{1}{q}$.

L'energia raggiante è individuata dalla lunghezza d'onda λ, ovvero dalla durata di una vibrazione, che diremo T, e che è naturalmente la stessa per tutti i mezzi, etereo e densi. Essendo q la velocità raggiante, λ la lunghezza d'onda, T la durata di una oscillazione, corrispondente a λ, si ha $qT = \lambda$; ovvero chiamando con N il numero di vibrazioni nell'unità di tempo si ha anche $q = \lambda N$.

39. SUPERFICE D'ONDA. — Il luogo geometrico di tutti i punti, dove in un istante t arriva l'energia raggiante a partire da un centro, si chiama superfice d'onda o *superfice radiante*. Nei mezzi isotropi e

nei *cristalli monometrici* essa è una *sfera*, negli altri cristalli una *superfice centrata a doppia falda*, sicchè l'energia arriva nello stesso istante in ogni direzione in generale in due punti. Le superfice d'onda si estendono e si amplificano in ogni istante successivo; esse sono naturalmente concentriche, simili fra loro e di dimensioni proporzionali al tempo nei mezzi omogenei. Per *superfice d'onda* propriamente detta si intende quella relativa all'*unità di tempo;* nel vuoto (nell'etere) essa è perciò una sfera di raggio 1 cm, in un mezzo isotropo denso e nei *cristalli monometrici* una sfera di raggio $\frac{1}{n}$ cm, essendo n l'indice assoluto di rifrazione del detto mezzo per rispetto al vuoto. Si comprende perciò che moltiplicando la velocità luminosa $q = \frac{1}{n}$ per l'indice di rifrazione n si ottenga l'unità.

Posto d il cammino percorso dalla luce nel tempo t con la velocità q, risulta $qt = d = \frac{t}{n}$, e $dn = t$; il prodotto dn si chiama *cammino luminoso*. Il cammino luminoso nello stesso tempo è naturalmente lo stesso in tutti i mezzi, ed è minimo. L'energia raggiante che incontra un elemento della superficie d'onda, si propaga in linea retta lungo il raggio vettore di quell'elemento, come si può provare per la luce, disponendo di una sorgente luminosa L, fig. 453, di uno schermo ab, munito di un forellino c. I raggi vettori della superfice d'onda sono dunque *raggi* (*raggi luminosi*), che giustificano essere la superfice d'onda una *superfice radiante*. Un elemento qualsiasi di essa contenuto nel piano tangente si propaga parallelamente a sè stesso nella direzione del raggio; p. es. nell'istante t va da S ad S', fig. 454, rappresentando così Σ come Σ' le superfice d'onda al principio e alla fine del tempo t. Il segmento $s = OS$ nell'unità di tempo dà la *velocità radiante*. Il piano tangente alla superfice d'onda si sposta parallelamente a sè stesso e nel tempo t va da QS a $Q'S'$, sicchè il segmento $QO = q$ della perpendicolare al piano d'onda, nell'unità di tempo, è la *velocità normale*, la quale è naturalmente minore di s, velocità radiante.

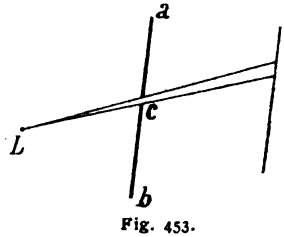


Fig. 453.

Se il centro luminoso O è all'infinito, la superfice d'onda ha dimensioni infinite; ogni suo elemento è piano, che si chiama *piano d'onda* o *onda piana*. Praticamente si ottiene un'onda piana, collocando la sorgente luminosa nel fuoco reale di una lente. In fisica e

in cristallografia la quantità che direttamente si misura è perciò q, la velocità normale (giammai s), perchè l'osservatore misura sempre lo spostamento perpendicolare delle onde piane; anche gli istrumenti ottici sono generalmente aggiustati per luce parallela. Si calcola e si costruisce la superficie d'onda con i valori di q in tutte le direzioni, perchè come la fig. 454 dimostra, la superfice d'onda è l'inviluppo dei piani d'onda considerati come tangenti d'onda.

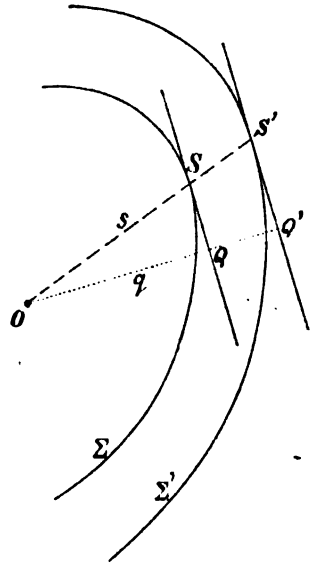


Fig. 454.

40. PRINCIPIO DI HUYGENS. LEGGE DI DESCARTES. — Si può costruire la superfice d'onda per un tempo t in due modi: o portando su tutti i raggi uscenti da un centro luminoso la rispettiva velocità s moltiplicata pel tempo t, ovvero utilizzando una superfice d'onda nota pel tempo t_0, e ritenendo ciascun punto di essa come centro luminoso; le superfice d'onda parziali pel tempo $t-t_0$ dei detti centri inviluppano la superfice d'onda pel tempo t, mentre nei punti non appartenenti a detta superfice gli effetti delle onde parziali si elidono. Questo *principio di Huygens* è applicabile ancora qualunque sia la superfice da cui si parte; se p. es. quest'ultima è la superfice di separazione di due mezzi, il detto principio serve per determinare le leggi della riflessione e della rifrazione. Consideriamo a tal fine il caso generale. L'onda piana OW, fig. 455, si propaghi parallelamente a sè stessa nella direzione IO, perpendicolare ad essa, e incontri la superfice di separazione di due mezzi I e II, la *superfice riflettente*, che immaginiamo sia piana e rappresentata nella detta figura dalla traccia GG. Il piano perpendicolare così alla superfice riflettente come al piano d'onda è il *piano incidente*, piano del disegno nella fig. 455, ove è contenuta la normale IO. In un istante successivo unitario l'onda piana rappresentata da OW passi in una parallela rappresentata da DW_1. Le curve Σ_1 e Σ_2 rappresentino le superfice d'onda per i due mezzi rispettivi I e II, aventi il comune centro O. Il punto D figura la traccia dell'intersezione dell'onda piana rappresentata da DW_1 col piano riflettente, come il punto O figura quella dell'onda

rappresentata da OW. Dalla intersezione, la cui traccia è D, siano condotti i piani tangenti alle superfice d'onda figurate in Σ_1 e Σ_2 (potendo essere a una o a due falde), che le toccano in punti rappresentati in S_1 e S_2 nel primo e rispettivamente nel secondo mezzo. Posto il principio di Huygens, i piani tangenti così costruiti

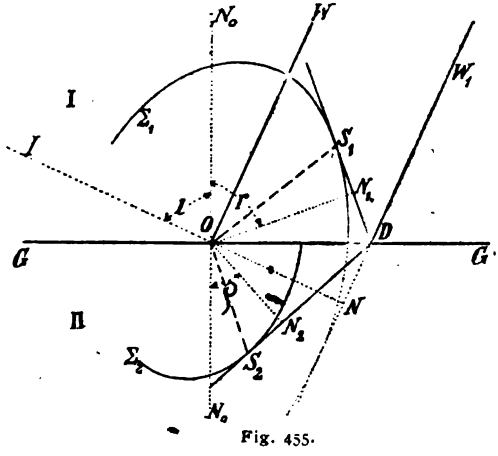


Fig. 455.

inviluppano le superfice d'onda per l'unità di tempo a partire da tutti i punti della superfice di separazione GG situati nell'intervallo OD. Per conseguenza i detti piani tangenti sono le onde piane riflesse e rifratte, dove l'energia luminosa arriva nell'unità di tempo a partire dall'onda piana OW incidente. ON_1 e ON_2 sono le rispettive normali delle onde piane; e come segmenti rappresentano le velocità delle dette onde, riflesse e rifratte; OS_1 ed OS_2 sono i rispettivi raggi luminosi. Chiamando con i l'angolo d'incidenza, angolo fra IO e N_0N_0 (la normale a GG), con r l'angolo (o gli angoli) di riflessione, angolo fra ON_1 e N_0N_0, con ρ l'angolo (o gli angoli) di rifrazione, angolo fra ON_2 e N_0N_0, si ricavano le seguenti tre leggi, avendo riguardo ai triangoli rettangoli ODN_1, ODN_2, ODN:

$$\left.\begin{array}{ll} 1^a & \dfrac{\operatorname{sen} i}{\operatorname{sen} r} = \dfrac{q}{q_1} = \dfrac{n_1}{n}\,, \\ 2^a & \dfrac{\operatorname{sen} r}{\operatorname{sen} \rho} = \dfrac{q_1}{q_2} = \dfrac{n_2}{n_1}\,; \end{array}\right\} \qquad 30)$$

essendo q, q_1, q_2 le velocità normali nelle direzioni IO, ON_1, ON_2; n, n_1, n_2 gli indici di rifrazione nelle rispettive direzioni;

3^a le normali OI, ON, ON_2, ON_1, N_0N_0 sono in un piano.

Se i due mezzi I e II sono isotropi, fig. 456 e quindi sfere le rispettive superfice d'onda di raggi q_1 e q_2, rappresentate nella fig. 456

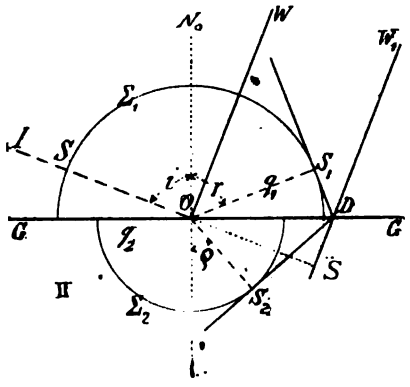


Fig. 456.

dai cerchi Σ_1 e Σ_2, si ricavano le tre leggi di Descartes col sussidio dei triangoli OS_1D, OS_2D e OSD:

1ª $\quad q_1 = q,\ i = r;$

2ª $\quad \dfrac{\text{sen } i}{\text{sen } \rho} = \dfrac{q_1}{q_2} = \dfrac{n_2}{n_1} = \text{costante};$

3ª le normali OS, OS_1, OS_2, N_0N_0 sono in un piano, piano incidente, o piano di riflessione.

41. LUCE OMOGENEA, COMPOSTA, NATURALE, POLARIZZATA. — L'energia raggiante è individuata dalla lunghezza d'onda λ, o dalla durata d'oscillazione T o ancora dal numero di oscillazioni N nell'unità di tempo. λ varia col mezzo come la velocità di propagazione dell'energia. T ed N sono naturalmente indipendenti dalla natura del mezzo, in cui le vibrazioni si compiono. Secondo il valore di queste costanti si distingue:

1° raggi elettrici (Hertz); λ è maggiore di 3 mm., $N = 10^{11}$, $T = 10^{-11}$ secondi;

2° raggi i cui effetti sono ignoti; λ varia da 3 mm. a 0.06 mm., $N = 10^{11} - 5 \times 10^{12}$, $T = 10^{-11} - \dfrac{1}{5}\ 10^{-12}$ secondi;

3° raggi invisibili, oscuri o infrarossi; λ = 0.06 mm. — 0.00076

mm., $N = 5 \times 10^{12} - 4 \times 10^{-14}$; $T = \frac{1}{5} 10^{-12} - \frac{1}{4} 10^{-14}$ secondi;

4° raggi visibili o luminosi; $\lambda = 0.00076$ mm. — 0.0004 mm., $N = 4 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$, $T = \frac{1}{4} 10^{-14} - \frac{1}{7.5} 10^{-14}$ secondi;

5° raggi ultravioletti, oscuri o invisibili; $\lambda = 0.0004$ mm. — 0.0001 mm., $N = 7.5 \times 10^{14}$...., $T = \frac{1}{7.5} 10^{-14}$.... secondi.

Per i raggi Röntgen o raggi X si ritiene $\lambda = 0.000{,}000{,}01$ mm. ossia 10^{-9} cm. Queste diverse forme di energia raggiante non sono nettamente separabili.

I fenomeni luminosi sono dovuti a variazioni periodiche che subisce una quantità vettoriale, la quale è parallela al piano d'onda per onde piane e mezzi isotropi, come dimostrano le esperienze di Arago e Fresnel. Per ogni *luce omogenea* questo vettore compie vibrazioni armoniche, sinussoidali, la cui durata T determina il *colore* della *luce omogenea*. La lunghezza d'onda λ, ossia la distanza minima fra due onde piane nella medesima fase è il prodotto di T per la velocità normale q, ossia

$$\lambda = qT \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{q}{N} \qquad 31)$$

Nei mezzi densi la velocità della luce è funzione di T, il che spiega la *dispersione* della *luce composta* (non omogenea).

Per avere l'intensità della luce, si fa il quadrato dei vettori e se ne ricava la media.

Essendo i fenomeni luminosi analoghi ai fenomeni elettromagnetici, le onde luminose sono onde elettromagnetiche, ove si propagano due specie di vibrazioni, le forze magnetiche e le forze elettriche, che nei mezzi isotropi e nei cristalli monometrici sono trasversali alla propagazione e ortogonali fra loro. Con queste forze si sviluppano campi indotti, che nei mezzi isotropi e nei cristalli monometrici sono rispettivamente nelle medesime direzioni.

Il vettore luminoso può cambiare di direzione così rapidamente che l'occhio non è in grado di percepire; siffatta luce si dice *naturale*.

Con la riflessione, con la rifrazione o con l'assorbimento in certi cristalli, la luce naturale subisce modificazioni tali, che i punti estremi del vettore luminoso si mantengono su una linea. La luce così modificata è *polarizzata*, ed è *rettilinea* se la linea è una retta, *ellittica* o *circolare* se è un'elisse o un cerchio.

La luce naturale si trasforma in luce polarizzata rettilinea quando è riflessa da una superfice di separazione fra due mezzi trasparenti isotropi sotto un certo angolo di incidenza, che si chiama *angolo di*

polarizzazione o *angolo di Brewster*. Il piano di riflessione prende il nome di *piano di polarizzazione*.

Secondo la teoria elettromagnetica della luce la induzione elettrica è perpendicolare, e l'induzione magnetica è parallela al piano di polarizzazione. E poichè da alcune considerazioni risulta che il vettore elettrico determina l'azione fisiologica della luce, si conclude che il vettore luminoso è perpendicolare al piano di polarizzazione, equivalente alla direzione di vibrazione fresneliana.

Nei cristalli il vettore luminoso è sempre perpendicolare al piano di polarizzazione, come attestano i cristalli policroici, fig. 457. (**82**).

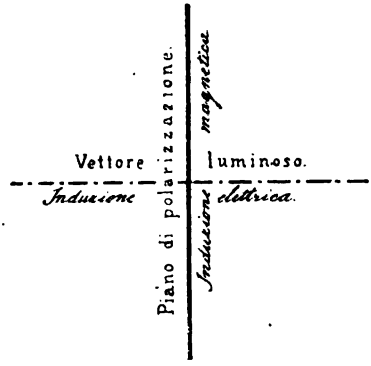


Fig. 457.

Nello studio ottico dei cristalli si fa costante uso di luce omogenea (*monocromatica*). Vi sono tre mezzi per produrre siffatta luce, intendendo che luce omogenea è quella, la cui lunghezza d'onda varia entro limiti ristretti. Essi sono:

1° Mezzo spettrale. Si decompongono i raggi di una sorgente luminosa qualsiasi, con l'uno dei metodi conosciuti (prisma, reticolato), e si ottiene uno spettro, dal quale si isola, mediante una fessura, in uno schermo opaco, la luce desiderata. In qualche caso il problema può essere semplificato, prendendo come sorgente luminosa dei vapori o dei gas allo stato incandescente. Così p. es. evaporando sulla lampada Bunsen del cloruro di sodio, si ottiene luce gialla affatto omogenea. Altri metalli danno pure spettri discontinui, ove basta sopprimere alcune linee luminose per avere luce monocromatica.

2° Mezzo di assorbimento. Alcune sostanze non sono trasparenti che per un gruppo determinato di raggi visibili quasi omogenei, in guisa tale che lo spettro dei raggi attraversanti queste sostanze, ha la forma di una banda quasi retta. Il rubino ($Al_2 O_3$) lascia passare la parte rossa dello spettro di lunghezza d'onda quasi unica.

3.° Mezzo delle riflessioni successive. Si fa riflettere la luce di una sorgente luminosa successivamente dalle superfice di una stessa sostanza. In certi casi si ottiene con questo mezzo luce abbastanza omogenea.

b) Cristalli uniassici.

42. FENOMENI FONDAMENTALI NELLA CALCITE. La birifrangenza nella calcite fu osservata da Erasmo Bartolino (1669) e spiegata da Ch. Huygens (1690).

Il fenomeno fondamentale consiste nella suddivisione di un fascio di raggi paralleli di luce omogenea naturale in due fasci di quasi eguale intensità nell'attraversare un cristallo di calcite.

Di questi due fasci uno, l'*ordinario O*, segue le leggi ordinarie della rifrazione, l'altro, lo *straordinario E*, non segue le dette leggi, perchè non giace in generale nel piano d'incidenza, e subisce una de-

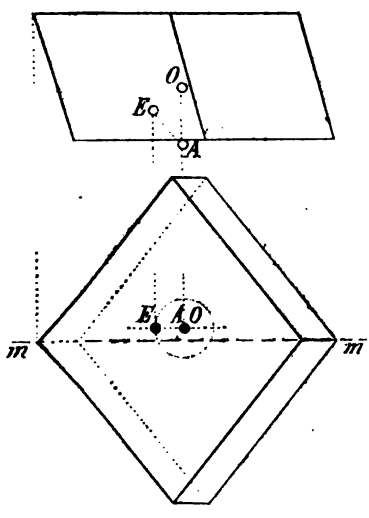


Fig. 458.

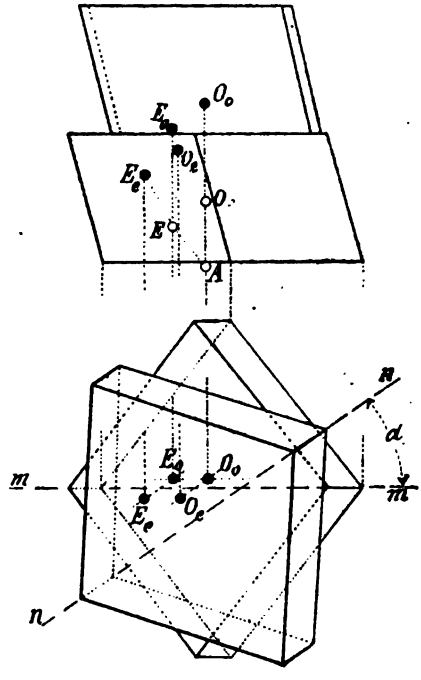


Fig. 459.

viazione anche quando l'angolo d'incidenza è zero. In un solo caso il raggio incidente non subisce sdoppiamento, quando l'emergente cade nell'asse principale della calcite, che si chiama *asse ottico* o *asse di isotropia*. I due raggi nei quali si sdoppia il raggio incidente, sono di luce polarizzata rettilinea, come si rileva da una semplicissima esperienza di Huygens.

Osservando attraverso una lamina di calcite, fig. 458, un oggetto A, si vedono due immagini di esso, O (ordinaria situata nella perpendicolare OA) ed E (straordinaria deviata dalla perpendicolare). Girando la lamina di calcite nel suo piano, l'immagine O rimane fissa, mentre E gira attorno ad O; le due immagini O ed E si trovano nel piano principale *mm* della calcite. Si chiama appunto *piano* o *sezione principale* quel piano, che passa per l'asse ottico o asse principale di simmetria del cristallo.

Osservando attraverso due lamine di calcite sovrapposte, figura 459, un oggetto A, ci appariscono quattro immagini in generale O_o, E_o, O_e, E_e, di cui due O_o, E_o hanno il posto, come se l'oggetto A fosse visto attraverso la sola lamina inferiore, mentre le due immagini O_e, E_e sono deviate per rispetto alle prime nel piano principale della lamina inferiore. Le intensità di queste quattro immagini sono in relazione con l'angolo α, che fanno fra loro le due sezioni principali della calcite *mm* ed *nn*. Approssimativamente le intensità delle quattro immagini sono:

$$\left.\begin{aligned} O_o = E_e &= \frac{1}{2} I \cos^2 \alpha , \\ O_e = E_o &= \frac{1}{2} I \operatorname{sen}^2 \alpha , \end{aligned}\right\} \qquad 32)$$

essendo I l'intensità luminosa dell'oggetto A, e supposto nullo l'assorbimento luminoso per parte della calcite. Questo fenomeno si spiega facilmente, come già spiegò Malus, poichè la luce dell'immagine O è polarizzata nel piano principale *mm*, e quella dell'immagine E perpendicolarmente ad esso. I vettori appartenenti ai raggi luminosi delle immagini O_o ed O_e, nei quali si scompongono i raggi provenienti da O, devono essere proporzionali rispettivamente a $\cos\alpha$ e $\operatorname{sen}\alpha$, e perciò le intensità rispettive proporzionali a $\cos^2\alpha$ e $\operatorname{sen}^2\alpha$. Analogamente per le immagini E_o ed E_e.

Per $\alpha = o$ ovvero $= \pi$, ossia se i piani principali *mm* ed *nn* sono paralleli, risulta

$$O_o = E_e = \frac{1}{2} I \quad , \quad O_e = E_o = o;$$

per $\alpha = \pm \frac{\pi}{2}$, ossia se i piani principali sono fra loro perpendicolari, risulta

$$O_e = E_o = \frac{1}{2} I \qquad O_o = E_e = o.$$

Ciò si può provare girando nel suo piano una lamina per rispetto all'altra.

43. SUPERFICE D'ONDA. — Huygens riuscì a spiegare il fenomeno della birifrangenza nella calcite col principio, che ricorda il suo nome e con l'ipotesi che la superfice d'onda consista di *due falde*, di cui l'una è una sfera, l'altra un elissoide di rivoluzione. La falda sferica corrisponde al raggio ordinario, quella elissoidale al raggio straor-

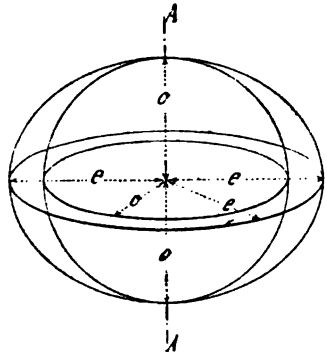


Fig. 460.

dinario, fig. 460. Le due falde sono concentriche e si toccano in due punti dell'asse di rivoluzione o *asse ottico AA* della calcite. (Le due falde non si toccano nei cristalli uniassici otticamente attivi come il quarzo). L'elissoide di rivoluzione è individuato da due parametri, raggio equatoriale e e raggio polare o, raggio della sfera. Essi raggi o *velocità principali luminose* sono anche determinati dagli *indici principali di rifrazione* ω (per il raggio ordinario) ed ε (per il raggio straordinario), essendo (**38**)

$$o = \frac{1}{\omega} \quad , \qquad e = \frac{1}{\varepsilon} .$$

I cristalli uniassici come la calcite appartengono ai sistemi trigonale, dimetrico ed esagonale, aventi un asse principale di simmetria, 3-rio, 4-rio e 6-rio, nel quale cade l'asse ottico di isotropia.

I cristalli del monometrico con quattro assi 3-ri hanno infiniti assi di isotropia, vale a dire essi sono isotropi per la luce, come i corpi amorfi. Ci sono nondimeno cristalli del monometrico, che si distinguono dai corpi amorfi, perchè sono otticamente attivi come il clorato di sodio, il bromato di sodio ecc. (**74**).

44. CARATTERE OTTICO. — Già Biot (1812) osservò essere i cristalli uniassici di due specie, tali come la calcite, ove l'elissoide facente parte della superfice d'onda è depresso ai poli, e tali come lo zircone, ove l'elissoide è rialzato. I primi, essendo $e > o$ ovvero $\varepsilon < \omega$, si dicono *negativi*, fig. 461 *a* secondo Fresnel; i secondi si

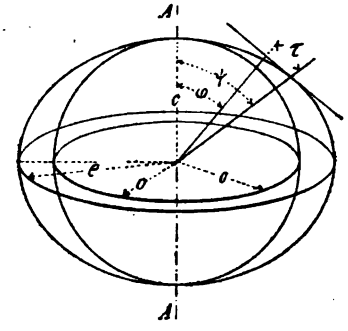


Fig. 461 *a*.

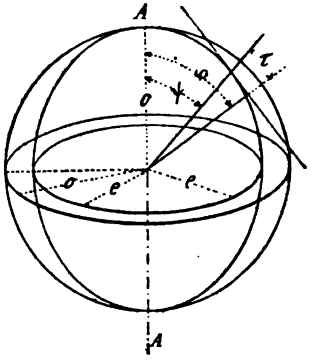


Fig. 461 *b*.

dicono *positivi* fig. 461 *b*, essendo $e < o$, ovvero $\varepsilon > \omega$. Si tengono divisi i cristalli negativi dai positivi non solo perchè in quelli le differenze

$$q_o - q_e \qquad \text{e} \qquad s_o - s_e$$

sono negative e in questi positive, ma ancora per riguardo alla posizione della normale all'onda in rapporto col raggio straordinario. Sia φ l'angolo che la normale all'onda fa con l'asse ottico, ψ l'angolo che il raggio fa col medesimo asse, si trova facilmente:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{o^2}{e^2} \operatorname{tag} \psi; \qquad 33)$$

$$\text{per} \quad o \lessgtr e \quad \text{si ha} \quad \varphi \lessgtr \psi \quad \begin{matrix} \text{cristalli positivi,} \\ \text{cristalli negativi,} \end{matrix}$$

ossia nei cristalli positivi il raggio luminoso straordinario è compreso fra l'asse ottico e la normale all'onda, nei cristalli negativi esso cade di fuori.

Considerando il fenomeno della rifrazione, risulta evidente che

il raggio straordinario nei cristalli negativi è più allontanato dalla normale della superfice riflettente che il raggio ordinario, ed è più

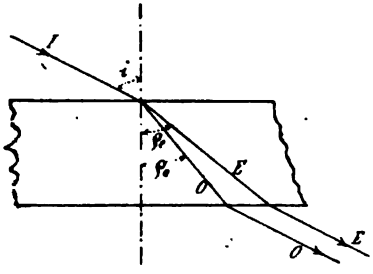


Fig. 462 *a*.

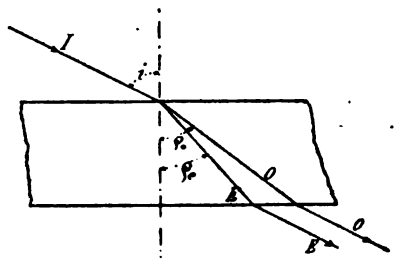


Fig. 462 *b*.

avvicinato nei cristalli positivi; attesa questa circostanza quelli si dissero *cristalli ripulsivi*, fig. 462 *a*, questi *attrattivi*, fig. 462 b.

Dai due angoli φ e ψ si calcola l'angolo τ, fra il raggio luminoso e la normale all'onda. Essendo $\tau = \varphi - \psi$, risulta

$$\operatorname{tag} \tau = \frac{\operatorname{tag} \varphi - \operatorname{tag} \psi}{1 + \operatorname{tag} \varphi . \operatorname{tag} \psi} = \frac{(o^2 - e^2) \operatorname{tag} \varphi}{o^2 + e^2 \operatorname{tag}^2 \varphi}, \qquad 34)$$

l'angolo τ è massimo per

$$\operatorname{tag} \varphi_m = \pm \frac{o}{e} \qquad \text{e} \quad \operatorname{tag} \psi_m = \pm \frac{e}{o} .$$

Il suo valore massimo è precisamente τ_m dato da

$$\operatorname{tag} \tau_m = \pm \frac{o^2 - e^2}{2\, o\, e} \qquad 35)$$

Si può calcolare l'angolo τ facendo misure dirette, ponendo p. es. sotto alla lamina del cristallo una scala, fig. 463, e osservando per-

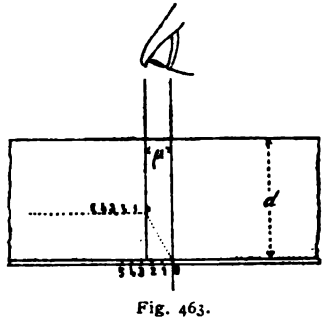


Fig. 463.

pendicolarmente la detta scala attraverso la lamina. Si noterà, figura 463, uno spostamento ($\mu = 2{,}6$ nella figura) dell'immagine

straordinaria per rispetto all'ordinaria. Dato lo spessore d della lamina, si ha

$$\operatorname{tag} \tau = \frac{\mu}{d} \qquad 36)$$

La seguente tabella dà il valore massimo τ_m per luce Na nei vari cristalli uniassici.

Sostanze	o	e	ω	ε	φ_m	ψ_m	τ_m	Osserv.
Hg_2Cl_2 +	0.510	0.385	1.96	2.60	52°.59¹	37°.1¹	16′	Des Cl.
$NaNO_3$ —	0.6308	0.7492	1.585	1.335	40.5	49.55	9.5	Cornu
Calcite —	0.6029	0.6728	1.6585	1.4864	41.52	48.8	6.2	Rudb.
Zircone +	0.521	0.508	1.92	1.97	45.44	44.16	1.3	Sénarm
Tormalina—	0.6110	0.6175	1.6366	1.6193	44.42	45.18	0.4	Miller
Berillo —	0.6321	0.6347	1.5821	1.5756	44.53	47.7	0.1	Schr.
Apatite —	0.6075	0.6091	1.6461	1.6417	44.55½	45.4½	0.9	Heuss.

45. COSTRUZIONE DELLA SUPERFICE D'ONDA. — Fresnel dimostrò che si possono determinare le velocità radiali e le velocità normali col sussidio di due elissoidi di rivoluzione, l'*elissoide di Fresnel* e l'*elissoide indicatore*. Quello si costruisce assumendo come raggio polare la velocità e, e come raggio equatoriale la velocità o. Con ciò l'equazione dell'elissoide di Fresnel è

$$\frac{x^2 + y^2}{o^2} + \frac{z^2}{e^2} = 1 \qquad 37)$$

essendo z nell'asse ottico.

Data una direzione S, fig. 464 *a*, secondo la quale si propagano due raggi luminosi, *si determinano le velocità radiali, segando l'elissoide di Fresnel con un piano diametrale perpendicolare alla detta direzione S; i semiassi dell'elisse di intersezione* (e', o nella fig. 464 *a*) *sono le velocità radiali dei due raggi aventi la stessa direzione S, uno dei quali è l'ordinario.*

Uno di questi semiassi cade nel piano principale del cristallo, l'altro è ad esso perpendicolare; e poichè il raggio ordinario è polarizzato nel piano principale, lo straordinario perpendicolarmente a questo, segue la regola: *Il semiasse dell'elisse di intersezione, determinante la velocità radiale, è la normale del corrispondente piano di polarizzazione.*

L'elissoide indicatore, fig. 464 *b*, si costruisce con il raggio polare $\varepsilon = \frac{1}{e}$ e il raggio equatoriale $\omega = \frac{1}{o}$; la sua equazione è dunque

$$(x^2 + y^2)\ o^2 + z^2 e^2 = 1 \qquad 38)$$

ovvero

$$\frac{x^2 + y^2}{\omega^2} + \frac{z^2}{\varepsilon^2} = 1 \qquad 39)$$

Data una direzione normale Q, fig. 464 *b*, secondo la quale si propagano le onde luminose, *si determinano le velocità normali ta-*

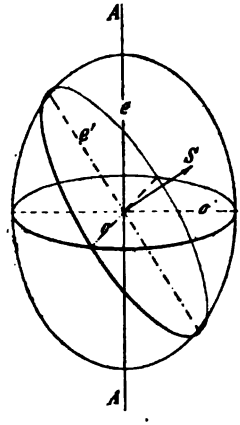


Fig. 464 *a*.

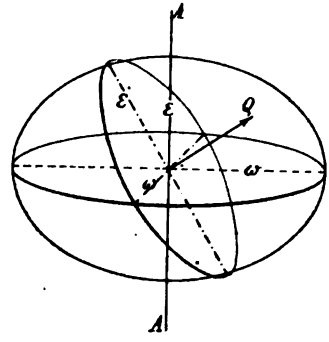


Fig. 464 *b*.

gliando l'elissoide indicatore con un piano diametrale parallelo alle onde e perciò normale a Q; i semiassi dell'elisse di intersezione (ε', ω nella fig. 464 *b*) *sono gli indici di rifrazione, ossia i valori reciproci delle velocità normali di due raggi appartenenti a onde parallele.* E per le ragioni dette, segue la regola:

Il semiasse dell'elisse di intersezione nell'elissoide indicatore determinante la velocità normale è la normale del rispettivo piano di polarizzazione.

46. POLARIZZATORI. PRISMA DI NICOL. — I polarizzatori destinati a generare luce polarizzata rettilinea, si fondano sul principio della birifrangenza di cristalli uniassici specialmente della calcite.

Per ottenere due fasci di raggi luminosi polarizzati da un fascio

di luce naturale, si può far uso di un prisma P, fig. 465, perchè i due fasci S ed S_1, in cui la luce naturale si scompone, avendo indici di rifrazione diversi, sono diversamente deviati, sicchè raccolti a una certa distanza dal prisma, si possono avere distinti. Ma se da una parte si ottiene col prisma una sensibile deviazione, dall'altra

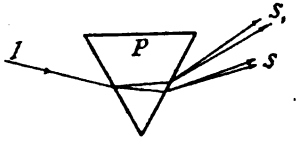


Fig. 465.

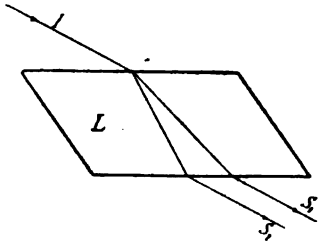


Fig. 466.

la luce bianca subisce una discreta dispersione; per luce bianca il metodo del prisma è dunque da scartarsi.

Ove non si richieda che i due fasci di raggi polarizzati siano molto separati l'uno dall'altro, si presta benissimo una lamina di calcite L, fig. 466, tagliata secondo la sfaldatura. La distanza dei due fasci polarizzati dipende naturalmente dallo spessore della lamina e dall'angolo d'incidenza; con questo metodo la dispersione è soppressa. Con uno schermo si può togliere dal campo l'uno o l'altro dei due fasci polarizzati S_1, S_2.

Per ottenere fasci di luce divergenti polarizzati senza notevole dispersione, si è immaginato di impiegare due prismi accoppiati in

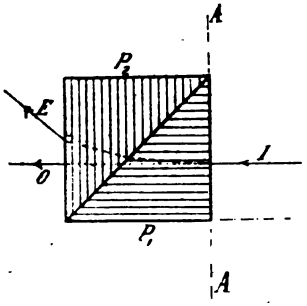


Fig. 467 *a*.

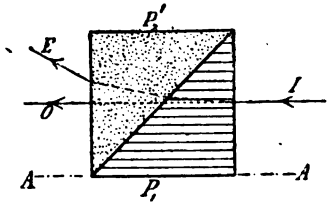


Fig. 467 *b*.

guisa che la dispersione dell'uno sia tolta dall'altro. Così fecero Sénarmont, Rochon, Wollaston ecc. Sénarmont si servì di due prismi di calcite P_1 e P_2, fig. 467 *a*, tagliati e incollati in guisa che l'asse ottico

dell'uno sia perpendicolare a quello dell'altro e parallelo al raggio incidente *I*. Attesa questa disposizione il raggio ordinario *O* attraversa i due prismi senza deviazione, lo straordinario *E* devia, e può essere soppresso da uno schermo.

Rochon e Wollaston si servirono pure di due prismi rettangolari. Il primo prisma P_1, fig. 467 *b*, nell'apparecchio di Rochon ha l'asse ottico *AA* come nel prisma P_1 di Sénarmont, fig. 467 *a*; nell'apparecchio di Wollaston il primo prisma P_2, fig. 467 *c*, è disposto

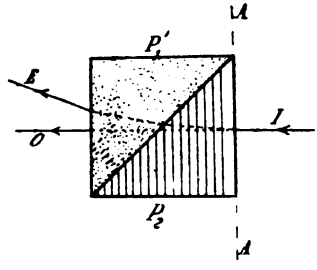


Fig. 467 *c*.

come il secondo prisma P_2 di Sénarmont. Il secondo prisma o prisma di emersione di questi due apparecchi, fig. 467 *b* e fig. 467 *c* ha l'asse ottico parallelo allo spigolo del prisma. In ambedue il fascio luminoso straordinario *E* è sempre deviato e soppresso, l'ordinario *O* vien sempre raccolto.

Nicol ha immaginato e ottenuto di sopprimere il raggio ordinario e di raccogliere il raggio straordinario. L'apparecchio siffatto è conosciuto col nome di *prisma di Nicol* o semplicemente *Nicol*. La soppressione del raggio ordinario è stata raggiunta elegantemente con la riflessione totale. Per avere un prisma di Nicol, si taglia un romboedro di sfaldatura della calcite, e dopo levigate le due metà, le si incollano nella loro posizione originale col balsamo del Canadà, il cui indice di rifrazione per luce Na è 1,54 circa, quello del raggio ordinario della calcite essendo 1.658.

Il massimo rendimento si ottiene levando da un romboedro di sfaldatura di calcite, fig. 468 *a*, un prisma tre volte più lungo che largo. Le basi di questo prisma fanno con lo spigolo più lungo 70°.51′. Il taglio del prisma vien fatto con un piano perpendicolare alla sezione principale *abcd* ed inclinato di 22°, fig. 468 *b*, con lo spigolo più lungo *ab*.

Tutti i raggi luminosi che fanno con lo spigolo del prisma un angolo che varia da 0° a 14°½ circa, saranno, se ordinari *O*, totalmente riflessi dal balsamo del Canadà, e quindi assorbiti dall'invo-

lucro nero del prisma, fig. 468 *b*. I raggi straordinari *E* emergeranno dal prisma senza deviazione, polarizzati nel piano perpendicolare al piano principale *abcd*.

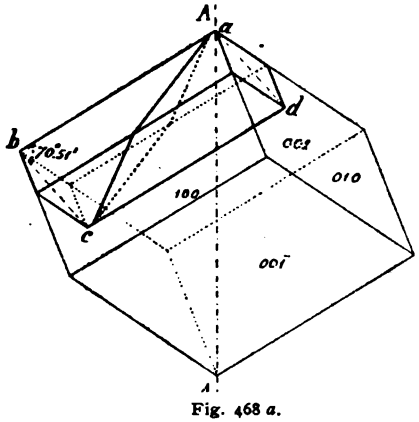


Fig. 468 *a*.

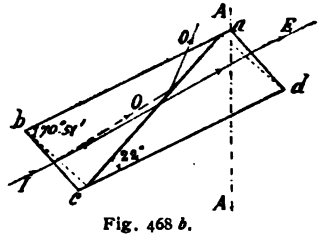


Fig. 468 *b*.

Foucault sostituì al balsamo semplicemente uno strato di aria, ed ottenne con ciò un prisma più corto. Jamin dispose una sottile lamina di calcite in un recipientino contenente del solfuro di carbonio (lo stesso ufficio fa il joduro di metilene), e per tal modo ottenne la soppressione del raggio straordinario con la riflessione totale sulla calcite in contatto col solfuro di carbonio. Altre modificazioni furono introdotte nel Nicol da Thomson, Zenker, Feussner, Bertrand ecc. con lo scopo di rendere il Nicol meno costoso ora che lo spato d'Islanda si fa sempre più raro.

47. APPARECCHI PER L'OSSERVAZIONE. — Gli apparecchi più importanti per le ricerche ottiche dei cristalli sono l'*apparecchio polarizzatore* e il *microscopio polarizzatore*. Entrambi portano due prismi di Nicol, fra i quali viene inserito il cristallo in esame o una lamina di esso girevole su un piattello. Il Nicol anteriore che riceve la luce naturale si chiama propriamente il *polarizzatore*, poichè genera luce polarizzata; il Nicol posteriore riceve la luce attraversante il preparato in esame, l'analizza, e si chiama per ciò l'*analizzatore*. Le lenti sotto e sopra il preparato hanno lo scopo di concentrare più o meno i raggi luminosi.

Se i due *Nicol* sono *incrociati*, ossia se i loro piani di polarizzazione sono fra loro ortogonali l'apparecchio prende il nome di *ortoscopio*. Non sempre si lavora con Nicol incrociati; talvolta anzi a *Nicol paralleli*, pag. 256, cioè aventi i piani di polarizzazione coincidenti, nè sempre si adottano nelle ricerche due Nicol; talvolta anzi è indicato uno solo, polarizzatore o analizzatore che sia (82).

L'apparecchio polarizzatore comune non gode di forte ingrandimento; con esso si esaminano lamine doppie e di dimensioni re-

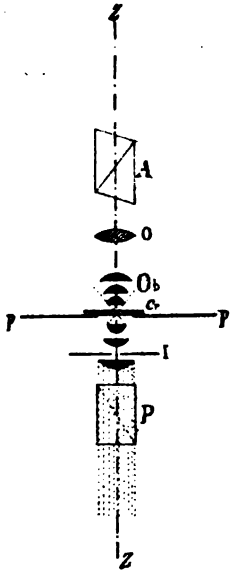


Fig. 469.

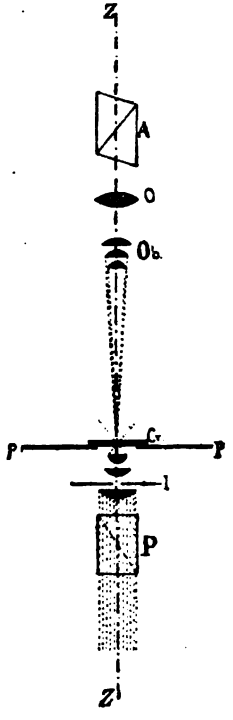


Fig. 470.

lativamente grandi. Il microscopio polarizzatore all'incontro, come il nome lo dice, è fornito di forte ingrandimento per l'esame di cristalli minutissimi, come sono quelli contenuti nelle rocce. Al fine di isolare di sopra e di sotto i singoli cristalli costituenti una roccia, questa vien ridotta in lamina sottilissima e perciò trasparente (0.02 millimetri). Per l'isolamento laterale dei detti cristalli vi è un accessorio speciale annesso al microscopio, consistente in un diaframma-iride collocato in uno dei piani, ove si formano le immagini del preparato. Talvolta è richiesta nelle ricerche luce convergente, altre volte luce parallela. Gli apparecchi polarizzatori devono servire pér l'uno e l'altro metodo di indagini. Nelle fig. 469 e 470 è rappresentato un comune apparecchio polarizzatore con Nicol polarizzatore P e Nicol analizzatore A, il piattello girevole $\not p \not p$ ove è collocato il preparato Cr. Le varie lenti, anteriori al preparato, cioè dalla

parte della luce incidente, sono associate insieme per fornire luce fortemente convergente; esse formano il *condensatore*. Le varie lenti posteriori al preparato costituiscono l'*obbiettivo* e servono per raccogliere i raggi provenienti dal condensatore e attraversanti il preparato in esame. Nel condensatore vi è l'iride *I* per isolare l'oggetto Cr. Se l'obbiettivo è molto abbassato, come nella fig. 469, la prima lente di esso può raccogliere tutti i raggi uscenti dal condensatore. In questo caso l'apparecchio funziona da *conoscopio*, che permette l'esame con luce convergente. Se all'incontro l'obbiettivo è molto rialzato, come nella fig. 470, la prima lente di esso non raccoglie che raggi vicinissimi all'asse dell'apparecchio *zz*. In quest'ultimo caso le indagini sono limitate a luce parallela (o quasi); l'apparecchio funziona da cannocchiale.

Se in luogo del comune apparecchio polarizzatore, vi è un microscopio polarizzatore, si ottiene luce convergente o parallela secondo che vi sia introdotto o no il condensatore e secondo che l'obbiettivo è a forte ingrandimento o no.

Questi sono gli apparecchi i più indispensabili per l'esame ottico dei cristalli. Altri apparecchi si vedranno in seguito. È ancora da osservarsi che si ottengono Nicol esattamente incrociati facendo uso del biquarzo di Soleil o del biquarzo di Bertrand (**71**).

48. DISPERSIONE. — La velocità della luce e così l'indice di rifrazione è funzione della durata d'oscillazione del vettore, o del numero di vibrazioni nell'unità di tempo o infine della lunghezza d'onda (misurata nel vuoto). In generale l'indice di rifrazione cresce inversamente con la lunghezza d'onda λ, per lo più con λ^2, ma l'indice del raggio ordinario non cresce nello stesso modo come quello del raggio straordinario; infatti anche la differenza di essi cresce in generale inversamente con λ^2.

Come esempio nella tabella seguente è data la dispersione della calcite per le linee *A-H* di Fraunhofer:

Linee dello spettro	Lunghezza d'onda λ in μ	ω	ε	$\omega - \varepsilon$
A	0.760	1.650	1.48261	0.16739
Li	0.671	1.65368	1.48433	0.16935
D	0.589	1.65837	1.48645	0.17192
Tl	0.535	1.66267	1.48842	0.17425
F	0.486	1.66785	1.49080	0.17705
H	0.397	1.68319	1.49774	0.18545

Da questo quadro risulta che la superfice d'onda non ha le stesse proporzioni per i diversi valori di λ; può anzi accadere che per un valore molto alto di λ la differenza $\omega - \varepsilon$ sia molto piccola. Per la Vesuviana accade il contrario: per un valore molto piccolo di λ la differenza $\omega - \varepsilon$ è vicina allo zero. La differenza $\omega - \varepsilon$ (positiva nei cristalli negativi e negativa nei positivi) si chiama *potere birifrangente* o *birifrangenza*.

c) Cristalli biassici.

49. SGUARDO STORICO. — Nello studio ottico dei cristalli si sono presentati cristalli a *un asse ottico*, cioè aventi una sola direzione, secondo la quale non vi ha doppia rifrazione, e cristalli aventi due direzioni, secondo le quali non vi ha doppia rifrazione, ossia cristalli a *due assi ottici* (*binormali*) o *cristalli biassici;* i primi appartengono ai sistemi trigonale, dimetrico ed esagonale, i secondi ai sistemi trimetrico, monoclino e triclino. Biot e Brewster furono i primi ad osservare questo fenomeno. Th. Young credette che i cristalli biassici avessero la superfice d'onda costituita di una falda sferica e di una falda elissoidale a tre assi, generalizzando le condizioni dei cristalli uniassici. Ma Fresnel con misure precise sul topazio dimostrò errata l'ipotesi di Young. Essendo complicata la superfice d'onda di questi cristalli, Fresnel ebbe la felice idea di costruirla col sussidio di un elissoide a tre assi, generalizzando la costruzione della superficie d'onda nei cristalli uniassici. In questo modo Fresnel ottenne tutte le leggi della propagazione della luce nei cristalli biassici, leggi confermate dippoi con l'esperienza sui cristalli trimetrici, monoclini e triclini.

50. SUPERFICE D'ONDA. — Questa superfice è a due falde, sicchè la propagazione della luce in ogni direzione ha in generale due velocità, e in ogni direzione si propagano contemporaneamente due specie di onde polarizzate. La superfice è di 4^{o} ordine e di 4^{a} classe. Le due falde si incontrano in 4 punti, due a due diametrali, che sono punti doppi. Si ha facilmente un'idea di questa superfice, facendo tre intersezioni principali di essa secondo tre piani di simmetria. La fig. 471 rappresenta appunto la superfice d'onda in prospettiva parallela per una data luce monocromatica riferita a tre assi x, y, z, sui quali essa determina le velocità luminose a, b, c, che si chiamano *velocità principali: c*, *b* nella direzione x; *a*, *c* nella direzione y; *b*, *a* nella direzione z. Essendo yz, zx, xy piani di simmetria, sono x, y, z assi di simmetria della superfice. Le tre sezioni sui piani di simmetria sono

ripetute nelle fig. 472 *a*, 472 *b*, 472 *c*, ognuna delle quali consta di un'elisse e di un cerchio. Nel piano *yz* il cerchio è interno, nel piano *xy* è esterno, e nel piano *xz* il cerchio interseca l'elisse essendo $a < b < c$. I piani tangenti alla superfice d'onda sono piani d'onda; per ogni di-

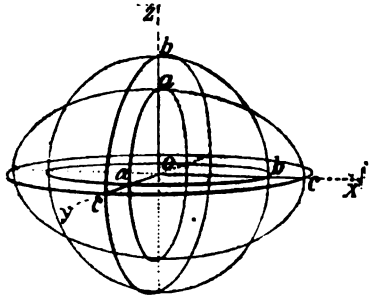


Fig. 471.

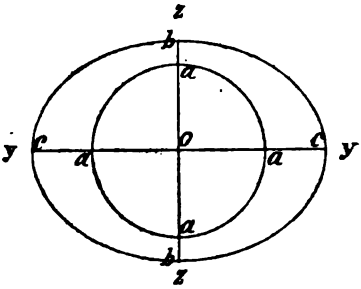


Fig. 472 *a*.

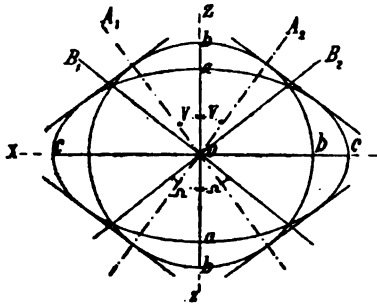


Fig. 472 *b*.

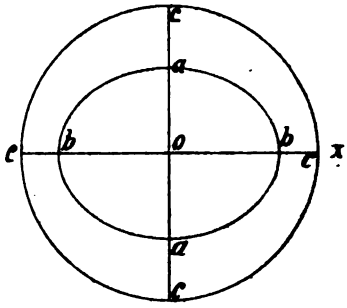


Fig. 472 *c*.

rezione di propagazione normale ve ne sono due in generale e quindi due velocità e due indici di rifrazione; solo per due direzioni particolari A_1 e A_2, fig. 472 *b*, il piano d'onda è unico; esse sono gli *assi ottici*, e fanno fra loro l'*angolo* $2V$ o il supplemento $2V_1 = 180 - 2V$: l'uno dei due angoli è naturalmente *acuto*, l'altro è *ottuso*. Le due direzioni principali *x* e *z* dividono per metà gli angoli $2V_1$ e rispettivamente $2V$ e si chiamano perciò le bisettrici, *bisettrice acuta* e *bisettrice ottusa*. Date le velocità principali $a < b < c$ si calcola l'angolo V nel modo seguente:

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - b^2}} = \frac{\frac{1}{c}}{\frac{1}{a}} \sqrt{\frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}}{\frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}}} \qquad 40)$$

Nei punti doppi B_1 e B_2, fig. 472 *b*, e i loro opposti vi è rispettivamente un unico raggio per infinite onde tangenti. Le due direzioni OB_1 e OB_2 si chiamano *assi radiali* o *biradiali;* l'angolo che essi fanno fra loro è 2Ω ovvero il supplemento $2\Omega_1 = 180 - 2\Omega$, l'uno acuto, l'altro ottuso, e può essere calcolato con le velocità principali $a < b < c$ nel modo seguente:

$$\operatorname{tag}\Omega = \frac{c}{a}\sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - b^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}}{\frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}}} \qquad 41)$$

Segue che $\operatorname{tag}\Omega = \frac{c}{a}\operatorname{tag} V$.

In via di approssimazione e nel caso che *a*, *b*, *c* siano poco diverse fra loro, si può ritenere la seguente regola:

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{b - a}{c - b}} \qquad 42)$$

Il piano *xz* si chiama *piano degli assi ottici; a* è la *velocità minore*, *c* la *massima*, *b* la *media*.

51. COSTRUZIONE DELLA SUPERFICE D'ONDA. — La superfice d'onda si costruisce con l'*elissoide di Fresnel* o con l'*elissoide indicatore*. Il primo, a tre assi, ha per semiassi le velocità principali $a < b < c$ e precisamente *a* nella direzione *x*, *b* nella direzione *y*, e *c* nella direzione *z*, fig. 473 *a*. L'elissoide indicatore ha le stesse direzioni principali *x*, *y*, *z*, ma come semiassi gli indici principali di rifrazione, ossia $\alpha = \frac{1}{a}$ nella direzione *x*, $\beta = \frac{1}{b}$ nella direzione *y*, $\gamma = \frac{1}{c}$ nella direzione *z*, fig. 473 *b*, essendo $\alpha > \beta > \gamma$.

Per la costruzione della superfice d'onda vale la regola:

Le velocità radiali di due raggi aventi la stessa direzione S, figura 473 *a*, *si ottengono, segando l'elissoide di Fresnel con un piano diametrale perpendicolare ad S; le velocità radiali sono i semiassi* S_1 *e* S_2 *dell'elisse come intersezione del detto piano con l'elissoide; e i rispettivi piani di polarizzazione sono normali ai detti semiassi.*

Analogamente, *per determinare le velocità normali aventi la stessa direzione Q*, fig. 473 *b*, *si sega l'elissoide indicatore con un piano diametrale perpendicolare a Q (piano d'onda), le velocità normali sono i semiassi* q_1 *e* q_2 *dell'elisse, come intersezione del detto piano con l'elissoide; e i rispettivi piani di polarizzazione sono normali ai detti semiassi.*

Due soli piani diametrali intersecano l'elissoide a tre assi (fre-

sneliano e rispettivamente indicatore) secondo un cerchio, essi contengono y e passano per un raggio nel piano xz di grandezza b, se si tratta dell'elissoide fresneliano, fig. 474 *a*, e di grandezza β, se si tratta dell'elissoide indicatore, fig. 474 *b*. Un siffatto piano b e b

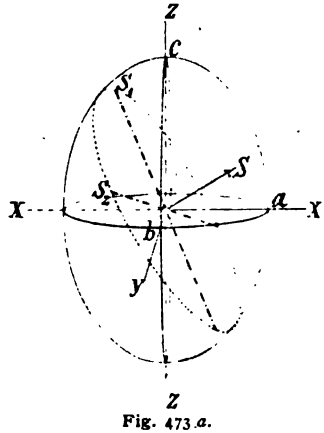


Fig. 473 *a*.

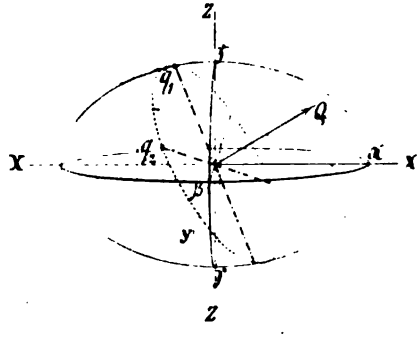


Fig. 473 *b*.

e rispettivamente β e β nelle dette fig. 474 taglia dunque l'uno e rispettivamente l'altro elissoide secondo un cerchio. La normale a uno di detti piani è dunque tale, che la velocità luminosa (radiale o normale) secondo essa è unica, data dal raggio del cerchio, il cui

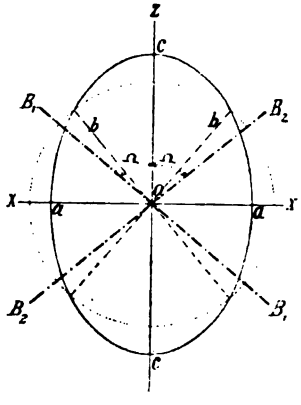


Fig. 474 *a*.

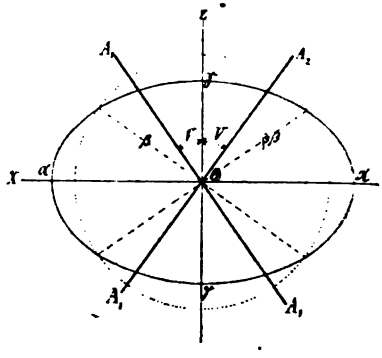


Fig. 474 *b*.

piano è ad essa perpendicolare. La direzione perpendicolare così intesa S_1 o S_2, fig. 473 *a*, nell'elissoide fresneliano è l'*asse radiale*. L'an-

golo 2Ω ovvero il suo supplemento $2\Omega_1 = 180 - 2\Omega$, che S_1 e S_2 fanno fra loro, è dato da

$$\operatorname{tag}\Omega = \frac{c}{a}\sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - b^2}} \qquad 41)$$

Per l'elissoide indicatore, la direzione perpendicolare al piano che lo sega secondo un cerchio, è tale che la velocità normale è unica data dal valore reciproco del raggio del cerchio β. La detta direzione A_1 o A_2, fig. 474 *b*, è dunque un *asse ottico* (binormale). Gli assi ottici A_1 e A_2 fanno fra loro l'angolo $2V$ o il supplementare $2V_1 = 180 - 2V$, dato dalla relazione

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - b^2}} \quad ; \quad \text{e} \quad \operatorname{tag} V = \frac{a}{c}\operatorname{tag}\Omega \qquad 40)$$

Con la sostituzione di α, β, γ in luogo di $\frac{1}{a}$ e rispettivamente $\frac{1}{b}$ e $\frac{1}{c}$ la formola 40) si trasforma in

$$\operatorname{tag} V = \frac{\gamma}{\alpha}\sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}} \qquad 40\ bis)$$

e la 42) approssimata per piccole differenze fra α, β, γ nella seguente:

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{\alpha - \beta}{\beta - \gamma}} \; ; \qquad 42\ bis)$$

α-β e β-γ sono le *birifrangenze* Δ_γ e Δ_α *principali* del cristallo (**48**) (**60**).

Anche i cristalli biassici si sogliono distinguere in *positivi* e *negativi*. *Il carattere ottico* dei cristalli biassici ritrae da una analogia con i cristalli uniassici. Se la bisettrice acuta contiene α nell'elissoide indicatore (o rispettivamente a nel fresneliano), essendo $\alpha > \gamma$, il cristallo si dice *positivo*, se contiene γ (ovvero c), il cristallo è *negativo*.

Si noti che i raggi contenuti nei piani di simmetria *yz*, *zx*, *xy* si comportano come i raggi dei cristalli uniassici, ossia sono *ordinari* e *straordinari* nel senso dato a pag. 217. Nei cristalli biassici positivi i raggi situati nell'angolo ottuso $2V_1$ hanno indice di rifrazione minore che i raggi straordinari, e questi sono perciò più attratti di quelli verso la normale di un piano riflettente. L'inverso avviene nei cristalli negativi.

52. COSTRUZIONE DEI PIANI DI POLARIZZAZIONE, DELLE NORMALI, DEI RAGGI. — Siano A_1 e A_2 i poli degli assi ottici in proiezione stereografica, fig. 475, e Q il polo di una qualsiasi normale d'onda, che con A_1 fa l'angolo φ_1 e con A_2 l'angolo φ_2. Le velocità normali

secondo Q delle due onde parallele sono determinate dalle espressioni seguenti:

$$q_1^2 = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2} \cos(\varphi_2 - \varphi_1),$$

$$q_2^2 = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2} \cos(\varphi_2 + \varphi_1).$$

La loro differenza è

$$q_1^2 - q_2^2 = (a^2 - c^2) \operatorname{sen} \varphi_1 \operatorname{sen} \varphi_2,$$

ossia

$$(q_1 - q_2)(q_1 + q_2) = (a - c).(a + c) \operatorname{sen} \varphi_1 \operatorname{sen} \varphi_2 \qquad 43)$$

Posto $q_1 - q_2$ e $a - c$ molto piccoli, come di regola avviene, si ottiene la formola approssimata:

$$q_1 - q_2 = (a - c) \operatorname{sen} \varphi_1 \operatorname{sen} \varphi_2 \qquad 43\ bis)$$

Ossia, la birifrangenza $q_1 - q_2$ secondo una normale data Q comune a due onde è proporzionale al prodotto della birifrangenza massima

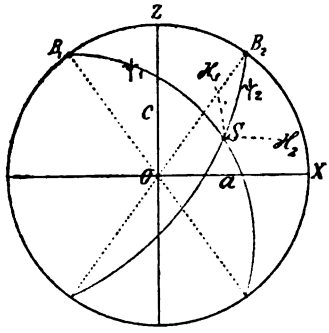


Fig. 476.

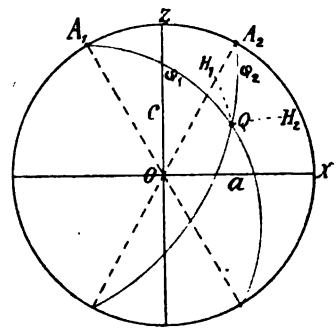


Fig. 475.

$\alpha - \gamma$ per i seni degli angoli φ_1 e φ_2, che la normale data fa con gli assi ottici; onde la birifrangenza è naturalmente nulla, quando la normale cade in uno degli assi ottici.

I piani di polarizzazione delle due onde aventi la comune normale Q sono fra loro perpendicolari, e dividono per metà l'angolo e il suo supplemento che fanno fra loro i piani comuni a Q e rispettivamente ad A_1 e A_2. Il piano di polarizzazione H_1 fig. 475, corrisponde all'onda avente la velocità q_1 e divide per metà l'angolo contenente z.

Siano in secondo luogo B_1 e B_2, fig. 476, i poli degli assi radiali, S il polo di un qualsiasi raggio, in cui due raggi luminosi coincidono; esso fa con B_1 e B_2 i rispettivi angoli ψ_1 e ψ_2. Le velocità radiali

s_1 e s_2 nella comune direzione S sono determinate dalle espressioni seguenti:

$$\frac{1}{s_1^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}\right)\cos(\psi_2 - \psi_1),$$

$$\frac{1}{S_2^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}\right)\cos(\psi_2 + \psi_1).$$

La loro differenza è

$$\frac{1}{S_1^2} - \frac{1}{S_2^2} = \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}\right)\operatorname{sen}\psi_1 \operatorname{sen}\psi_2$$

ovvero

$$\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}\right)\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2}\right) = \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c}\right)\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{c}\right)\operatorname{sen}\psi_1 \operatorname{sen}\psi_2.$$

Una sua forma approssimata è la seguente:

$$\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}\right) = \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c}\right)\operatorname{sen}\psi_1 \operatorname{sen}\psi_2 \qquad 44)$$

per la determinazione della *birifrangenza radiale*.

I piani di polarizzazione dei due raggi, aventi unica direzione S sono fra loro perpendicolari; essi dividono per metà gli angoli, che i piani passanti per S e rispettivamente per gli assi radiali B_1 e B_2 fanno fra loro. Il piano H_1, fig. 476, corrisponde alla velocità s_1 e divide per metà l'angolo contenente z.

53. RAGGI E NORMALI CORRISPONDENTI. COSTRUZIONE DI SILVESTER. — Siano A_1 e A_2, fig. 477, i poli degli assi ottici (**52**), Q quello

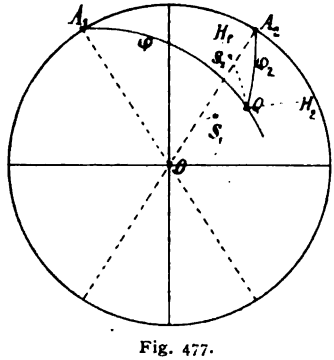


Fig. 477.

della normale comune a due onde parallele, di cui si domandano i rispettivi raggi luminosi. La normale Q fa gli angoli φ_1 e φ_2 con i ri-

spettivi assi ottici. H_1 e H_2 che dividono per metà gli angoli fra QA_1 e QA_2, sono i piani di polarizzazione delle onde aventi la stessa normale Q. Il raggio s_1 deve trovarsi nel piano di polarizzazione H_2, s_2 nel piano H_1. Di più si determinano s_1 e s_2 nel modo seguente. Si

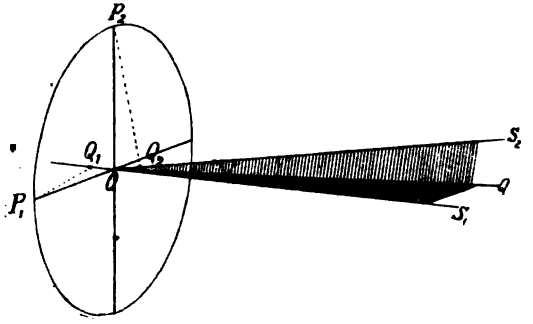


Fig. 478.

taglia l'elissoide indicatore con un piano diametrale perpendicolare a Q (ossia parallelo alle onde piane), e si ottiene un'elisse avente OP_1 e OP_2, fig. 478, per semiassi, i quali a loro volta sono i reciproci delle velocità normali q_1 e q_2, ossia

$$OP_1 = \frac{1}{q_1} \quad , \quad OP_2 = \frac{1}{q_2}$$

Indi si tracciano in P_1 e in P_2 i rispettivi piani tangenti all'elissoide indicatore; i raggi s_1 e s_2 saranno rispettivamente paralleli ai detti piani e contenuti nei piani QP_1 e QP_2. Le corrispondenti velocità radiali s_1 e s_2 sono i reciproci delle perpendicolari P_1Q_1 e P_2Q_2 calate da P_1 e rispettivamente da P_2 sui raggi s_1 e s_2, ossia

$$P_1Q_1 = \frac{1}{s_1} \quad , \quad P_2Q_2 = \frac{1}{s_2}.$$

Se in luogo di Q fosse data una direzione comune S per due raggi, e se ne chiedessero le velocità radiali e le normali alle onde rispettive, si potrebbe adottare una costruzione analoga. In luogo di A_1 e A_2 si costruirebbero i poli degli assi radiali B_1 e B_2, fig. 477, e in luogo dell'elissoide indicatore si farebbe uso dell'elissoide di Fresnel; nel rimanente la costruzione precedente si ripete in modo identico.

Elegante a questo proposito è la costruzione di Sylvester.

Siano A_1, A_2 in proiezione stereografica gli assi ottici, fig. 479;

B_1, B_2 le biradiali del cristallo. Data la normale Q unica di due onde, si domandano i raggi S_1 ed S_2 corrispondenti ad esse. H_1 e H_2 siano i piani passanti per Q, che dividono per metà l'angolo $A_1 Q A_2$ e il supplementare. Da quanto si è sopra detto, devono trovarsi su questi due piani i raggi rispettivi S_1 e S_2. I piani H_1 e H_2 dividono per metà anche l'angolo $B_1 S_2 B_2$ e rispettivamente l'angolo $B_2 S_1 B_1$. Da qui

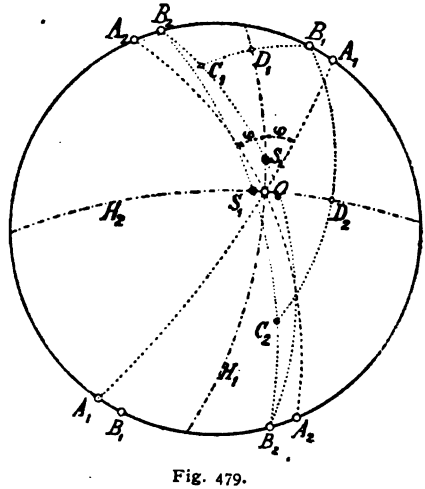


Fig. 479.

risulta la seguente costruzione. Si tira il piano $B_1 D_1$ perpendicolare ad H_1, e il piano $B_1 D_2$ perpendicolare ad H_2. Indi si faccia $C_1 D_1 = B_1 D_1$ e così pure $C_2 D_2 = D_2 B_1$; allora il piano $B_2 C_1 B_2$ determina in H_1 il raggio S_2, e il piano $B_2 C_2 B_2$ il raggio S_1 in H_2.

La stessa costruzione vale anche per il problema reciproco: Dato il raggio S, trovare le onde piane corrispondenti e le loro normali rispettive Q_1 e Q_2. In questo caso si invertono B_1 e B_2 con A_1 e A_2.

54. TEOREMA DI RECIPROCITÀ. REGOLA DI POTIER. — Una relazione importante fra raggi e normali si ritrova espressa nella regola di Potier. Siano costruiti i due elissoidi a tre assi, l'elissoide di Fresnel, fig. 473 *a* e l'elissoide indicatore, fig. 473 *b*, il primo con i semiassi $a < b < c$, e il secondo con i semiassi $\alpha\left(\frac{1}{a}\right) > \beta\left(\frac{1}{b}\right) > \gamma\left(\frac{1}{c}\right)$, aventi lo stesso centro. Con una deformazione omogenea si può passare dall'elissoide indicatore all'elissoide Fresneliano, purchè si contragga nella direzione x proporzionalmente ad a^2, nella direzione y della quantità b^2 e nella direzione z di c^2. Se un raggio vettore

dell'elissoide indicatore con le coordinate ξ, η, ζ passa, dopo la deformazione omogenea, nel vettore avente le coordinate x, y, z dell'elissoide di Fresnel, si avrà

$$\begin{cases} x = a^2 \xi, \\ y = b^2 \eta, \\ z = c^2 \zeta. \end{cases}$$

Di guisa che, essendo x, y, z corrispondenti di ξ, η, ζ, se x, y, z sono le coordinate del vettore luminoso, saranno ξ, η, ζ le coordinate del vettore nel piano d'onda corrispondente del detto vettore luminoso. Siano x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 le coordinate rispettive di due vettori luminosi dati nell'elissoide di Fresnel, e ξ_1, η_1, ζ_1, ξ_2, η_2, ζ_2 le coordinate dei rispettivi vettori nei piani d'onda, avremo analogamente

$$x_1 = a^2 \xi_1, \qquad \xi_2 = \frac{1}{a^2} x_2,$$

$$y_1 = b^2 \eta_1, \qquad \eta_2 = \frac{1}{b^2} y_2,$$

$$z_1 = c^2 \zeta_1, \qquad \zeta_2 = \frac{1}{c^2} z_2;$$

e moltiplicandole due a due, si ottiene

$$\begin{cases} x_1 \xi_2 = \xi_1 x_2, \\ y_1 \eta_2 = \eta_1 y_2, \\ z_1 \zeta_2 = \zeta_1 z_2, \end{cases} \qquad 45)$$

che sono le relazioni di Potier, esprimibili ancora con l'equazione seguente:

$$x_1 \xi_2 + y_1 \eta_2 + z_1 \zeta_2 = \xi_1 x_2 + \eta_1 y_2 + \zeta_1 z_2 \qquad 46)$$

55. RIFRAZIONE CONICA. — Il piano tangente alla superfice d'onda e normale a un asse ottico, p. es. all'asse ottico OA_1, fig. 480, non ha come punti di tangenza solamente A_1 e D, ma infiniti punti situati su un cerchio, sicchè per una stessa onda e per una stessa velocità normale $q = b$ vi sono infiniti raggi luminosi, quelli cioè che uniscono il centro O con i detti punti del cerchio di tangenza. I detti raggi sono sul manto di un cono, *il cono radiale*. I piani di polarizzazione di questi raggi concorrono tutti nell'asse ottico OA_1, come è rappresentato schematicamente nella fig. 480. In modo analogo l'asse ra-

diale OB_1, fig. 481, come unico raggio luminoso, ha infiniti piani d'onda, il cui punto di tangenza è B_1, e quindi infinite normali, che formano il manto di un cono, il *cono normale;* per tutti questi piani

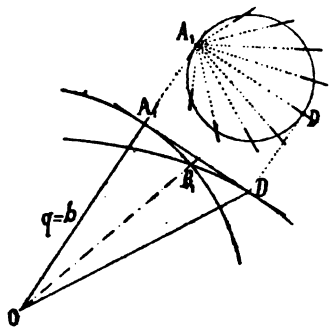


Fig. 480.

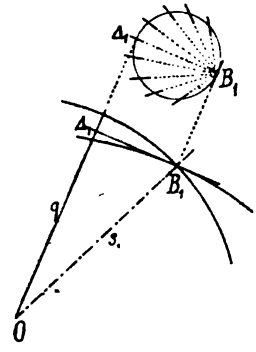


Fig. 481.

d'onda vi è una sola velocità radiale s_1 ed infinite velocità normali. Il piede delle normali sui piani d'onda si trova su un cerchio, e i piani di polarizzazione di queste onde concorrono tutti nell'asse radiale OB_1, fig. 481.

Si può rendere visibile il cono radiale preparando una lamina a facce parallele, *LL*, fig. 482, perpendicolare a un asse ottico, e facendo cadere su di essa normalmente un sottile fascio di raggi luminosi *I*. Ciò posto il piano d'onda dei raggi rifratti nella lamina è

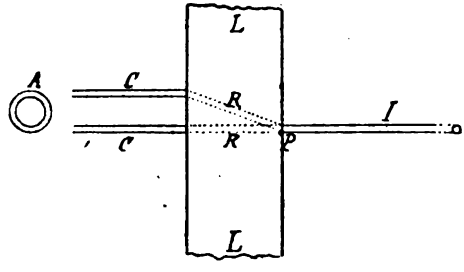


Fig. 482.

unico ed è parallelo alla lamina stessa, come quello emergente da essa. Al detto piano d'onda corrispondono infiniti fasci di raggi divergenti *R* nella lamina a partire dal piede *P*, formanti un cono luminoso, dovuto alla *rifrazione conica interna*. La fig. 482 fa vedere la scomposizione del fascio luminoso incidente *I* in un cono luminoso

interno *RR*, e un cilindro luminoso cavo emergente dalla lamina *CC*, che si proietta su uno schermo a guisa di anello *A* circolare luminoso, il cui spessore è quello del fascio incidente, e il cui raggio dipende dallo spessore della lamina.

Analogamente si può rendere visibile il *cono normale*. Con una lente *ll*, fig. 483, si fa convergere nel fuoco di essa e su una lamina a facce parallele, tagliata normalmente all'asse ottico, un fascio di raggi paralleli incidenti *I*. Con un diaframma-iride *DD* si limita e si sposta il fascio convergente finchè con la rifrazione nella lamina esso si riunisca in un unico raggio, che perciò dovrà avere la dire-

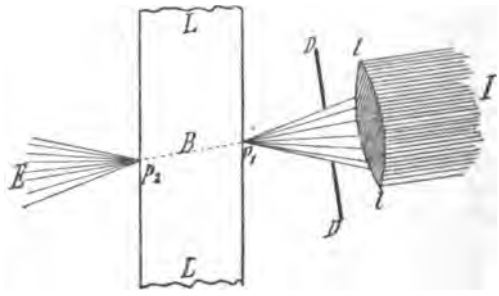


Fig. 483.

zione dell'asse radiale *B*. Dalla lamina emergerà un cono di raggi *E*, *rifrazione conica esterna*, la cui ampiezza non dipende dalla grossezza della lamina. Se questo fenomeno non fosse dovuto alla rifrazione conica esterna, il cono esterno *E*, potrebbe essere portato nell'interno con l'apice nel fuoco della lente; e ciò avviene infatti nella rifrazione ordinaria. Ma la separazione dei due apici p_1 e p_2, l'uno dovuto al fascio conico incidente, l'altro dovuto al fascio conico emergente, non è possibile che nella rifrazione conica esterna.

56. L'ELISSOIDE INDICATORE IN RAPPORTO CON LA SIMMETRIA DEI CRISTALLI. — L'elissoide indicatore per ogni luce omogenea, ossia per ogni lunghezza d'onda λ è in generale a tre assi, ed ha perciò tre assi e tre piani di simmetria ad essi rispettivamente perpendicolari. In particolare nei cristalli monometrici l'elissoide indicatore è una sfera, sfera essendo la superfice d'onda; nei cristalli dimetrici, trigonali ed esagonali l'elissoide indicatore è un elissoide di rivoluzione. Nei primi tutte le direzioni sono assi di isotropia ottica; negli altri cioè dimetrici, trigonali ed esagonali vi è un solo asse di isotropia, il quale coincide con l'asse ottico o asse principale del cristallo.

Quando l'elissoide indicatore è a tre assi, come nei cristalli dei si-

stemi trimetrico, monoclino e triclino, la sua posizione è individuata nei cristalli, allorquando i loro elementi di simmetria lo possono individuare. Così nei cristalli trimetrici, le tre direzioni fondamentali, che sono o assi di simmetria o normali a piani di simmetria ed ortogonali fra loro, coincidono rispettivamente con le tre direzioni principali dell'elissoide indicatore. Nei cristalli monoclini una sola direzione fondamentale funziona o da asse di simmetria o da normale al piano di simmetria; essa coincide perciò con una delle tre direzioni principali dell'elissoide indicatore, x, y o z. Le altre due direzioni principali ottiche non sono individuate da elementi di simmetria. Finalmente nei cristalli triclini, mancandovi assi e piani di simmetria, le tre direzioni principali dell'elissoide indicatore non sono individuate da direzioni fondamentali nel cristallo.

Riassumendo *cinque* sono le posizioni che assi di isotropia o assi principali ottici hanno per rispetto alle direzioni fondamentali del cristallo. Esse sono:

1° Nei cristalli del *sistema monometrico* tutte le direzioni sono assi di isotropia come negli stati isotropi.

2° Nei cristalli dei *sistemi dimetrico, trigonale* ed *esagonale* vi è un solo asse di isotropia coincidente con l'asse principale del cristallo.

3° Nei cristalli del-*sistema trimetrico* le tre direzioni principali dell'elissoide indicatore o assi di simmetria ottica coincidono con le tre direzioni fondamentali del cristallo (assi o normali a piani di simmetria).

4° Nei cristalli del *sistema monoclino* una direzione principale dell'elissoide indicatore x, y, o z coincide con una direzione fondamentale del cristallo (asse o normale a piano di simmetria). Le altre due direzioni principali sono ad essa perpendicolari non vincolate.

5° Nei cristalli del *sistema triclino* le tre direzioni principali dell'elissoide indicatore sono non vincolate da direzioni fondamentali del cristallo.

57. DISPERSIONE. — Le *costanti ottiche* nei cristalli, cioè velocità principali $a < b < c$ o rifrazioni principali $\alpha > \beta > \gamma$ sono dipendenti dal colore della luce, vale a dire dalla lunghezza d'onda (λ nel vuoto). Questa dipendenza fra costanti e lunghezza d'onda, insieme con i fenomeni da essa derivanti si chiama in generale dispersione. Nei sistemi monometrico, dimetrico, trigonale, ed esagonale la dispersione si limita agli indici di rifrazione; nei cristalli del sistema trimetrico, monoclino e triclino la dispersione non è ristretta agli indici di rifrazione ma si estende di più all'orientazione degli assi ottici od anche degli assi principali dell'elissoide indicatore (**56**).

Come esempi di dispersione in cristalli trimetrici siano qui riferiti gli indici di rifrazione per l'aragonite ($Ca\,C\,O_3$) e per il solfo.

Aragonite di Billin.

λ in $\mu\mu$	α	β	γ	$2V$ $-$ $+$	Osservatore
671	1.5284	1.6776	1.6821	$19°.42^1$	A. Offret
589	1.5307	1.6820	1.6866	19.47	id.
538	1.5327	1.6859	1.6906	19.52	id.
480	1.5357	1.6918	1.6966	19.54	id.

Solfo- α.

λ in $\mu\mu$	α	β	γ	$2V$ —	Osservatore
687	1.93651	2.02098	2.22145	$65°.58'.40''$	A. Schrauf
589	1.95047	2.03832	2.24052	67.47	id.
527	1.96425	2.05443	2.25875	67.12	id.
397	2.01704	2.11721	2.32967	68.57	id.

Da questi due esempi si rileva che le variazioni di α, β, γ per i colori dal rosso al verde e rispettivamente al violetto sono tali, che l'angolo degli assi ottici $2V$ rimane quasi costante. Ma in altri cristalli l'angolo degli assi ottici varia sensibilmente dal rosso al violetto. Così nel sale di Seignette l'angolo degli assi ottici per il rosso è di 76°, per il violetto di 56°; e così pure nell'acetato di piombo. Nel nitrato potassico l'angolo degli assi ottici per il rosso è minore che per il violetto; il contrario è nella cerussite ($Pb\,C\,O_3$) e nella titanite. Nella Brookite ($Ti\,O_2$) l'angolo degli assi ottici varia moltissimo col colore della luce, infatti l'angolo $2E$ ($2V$ misurato nell'aria) ha i seguenti valori:

luce Li, $\lambda = 670{,}82$ $\mu\mu$, $2E = 58°$ nel piano (001)
» Na, 589 » $38°.10'$ » (001)
» Tl, 535 » 21.40 » (010)

Si deduce da questi dati che per $\lambda = 550$ $\mu\mu$ circa la Brookite è uniassica.

La *dispersione nei cristalli del sistema trimetrico è trisimmetrica*, poichè essa si effettua in tre piani di simmetria o tre assi di simmetria ad essi rispettivamente perpendicolari. E poichè essa corrisponde alla variazione degli assi ottici in più o minor grado, si chiama *dispersione degli assi ottici*, fig. 484, 485.

Nei cristalli del *sistema monoclino* oltre la variazione negli indici

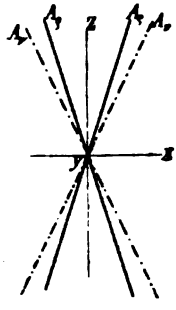


Fig. 484.

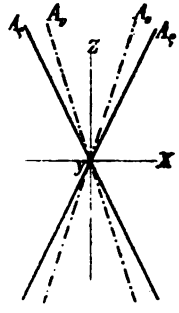


Fig. 485.

di rifrazione α, β, γ e eventualmente nell'angolo degli assi ottici, interviene ancora la *dispersione di due direzioni principali ottiche* giacenti in un piano fondamentale del cristallo (di simmetria o perpendicolare ad asse di simmetria). La dispersione nel sistema monoclino si chiama perciò *monosimmetrica*, effettuandosi essa in

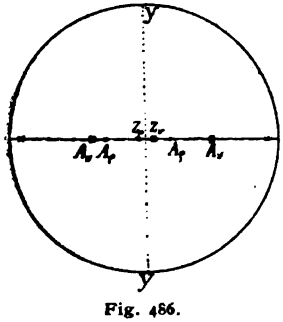


Fig. 486.

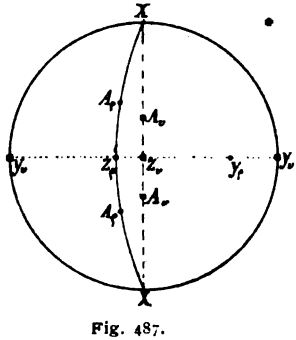


Fig. 487.

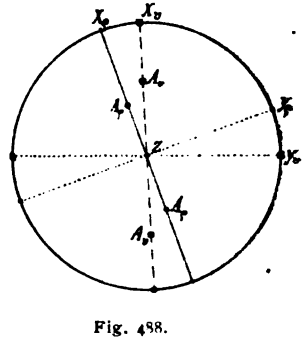


Fig. 488.

un unico piano di simmetria comune a tutte le onde dell'energia raggiante.

La dispersione monosimmetrica acquista nondimeno due diversi e singolari aspetti secondo che il piano di simmetria è il piano degli

assi ottici o no. Se il piano di simmetria è il piano degli assi ottici, *la dispersione è inclinata*, rappresentata in proiezione stereografica nella fig. 486. Ivi le bisettrici acuta e ottusa z e x sono disperse pei singoli colori dello spettro; y è comune come nel gesso. Se il piano degli assi ottici è perpendicolare al piano di simmetria, la *dispersione* è *orizzontale* o *girata*. Essa è orizzontale, fig. 487, come nella adularia, quando la bisettrice comune a tutti i colori è l'*ottusa*, ed è girata come nel borace quando la bisettrice comune a tutti i colori è l'*acuta*, fig. 488. Le altre due direzioni principali ottiche e il piano degli assi ottici sono dispersi.

Può naturalmente avvenire che il piano degli assi ottici sia parallelo al piano di simmetria per una parte dei colori dello spettro, e sia perpendicolare per un'altra parte dello spettro; *la dispersione è complessa*. Così p. es. il sanidino ($K\,Al\,Si_3\,O_8$) ha la dispersione inclinata per luce violetta, orizzontale per luce rossa. Il gesso e la glauberite hanno condizioni di dispersione ottica contrarie a quelle del sanidino.

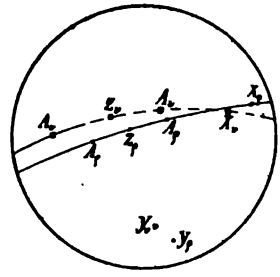


Fig. 489.

Nei cristalli del *sistema triclino la dispersione è asimmetrica* poichè sono disperse tutte e tre le direzioni principali ottiche per i vari colori dello spettro, come nella fig. 489; x_ρ, y_ρ, z_ρ sono le direzioni principali per il rosso, x_v, y_v, z_v per il violetto. Assi ottici e piano degli assi ottici sono pure dispersi.

58. RIFLESSIONE SULLA SUPERFICE DEI CRISTALLI. TEOREMI DI MAC CULLAGH. — Si considera la riflessione di un raggio incidente I, fig. 490, in un mezzo isotropo, su una superfice piana riflettente $\pi\pi$ di un cristallo. Il raggio riflesso sia R determinato dall'angolo di riflessione i eguale all'angolo di incidenza e dal piano di riflessione. Q sia una delle normali Q_1 e Q_2 delle onde rifratte nel cristallo, avente per angolo di rifrazione r (r_1 e r_2 relativi a Q_1 e Q_2). Il raggio incidente sia polarizzato in un piano che con il piano di incidenza fa l'angolo

azimutale ε; il corrispondente angolo azimutale del raggio riflesso R sia ρ; gli azimut delle onde rifratte siano δ_1 e δ_2 (δ nella fig. 490). Le intensità di questi raggi siano

E del raggio incidente
P del raggio riflesso
Δ_1, Δ_2 delle onde rifratte.

Girando il piano di polarizzazione intorno al raggio, ossia variando l'angolo azimutale ε del raggio incidente I, una sola varia-

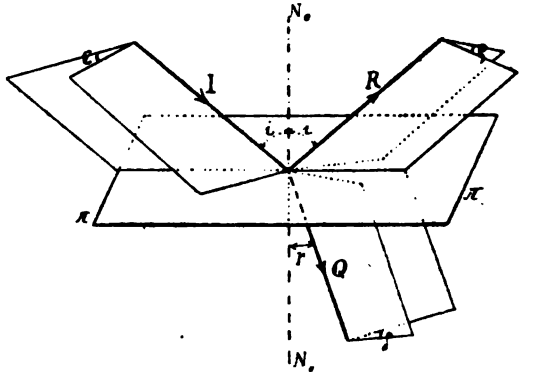


Fig. 490.

zione può avere luogo nelle onde rifratte, cioè quella che riguarda la loro intensità Δ_1 e Δ_2, fissi essendo i loro angoli azimutali δ_1 e δ_2. Le intensità Δ_1 e Δ_2 variano da zero a un massimo. Sia ε_1 l'angolo azimutale del raggio incidente quando $\Delta_2 = 0$ e $\Delta_1 =$ massimo; e così sia ε_2 l'angolo azimutale quando $\Delta_1 = 0$ e $\Delta_2 =$ massimo.

Ad ε_1 corrisponde l'angolo azimutale ρ_1 e a ε_2 l'angolo ρ_2 del raggio riflesso. Gli angoli ε_1 e ε_2, così ρ_1 e ρ_2 si dicono *azimut uniradiali* secondo Mac Cullagh.

Dalla teoria elettromagnetica della luce si ottiene facilmente

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tag}\varepsilon_h &= \cos(i - r_h)\operatorname{tag}\delta_h \pm \frac{\operatorname{sen}^2 r_h}{\operatorname{sen}(i + r_h)\operatorname{sen}\delta_h}\operatorname{tag}\tau_h \\ \operatorname{tag}\rho_h &= -\cos(i + r_h)\operatorname{tag}\delta_h \pm \frac{\operatorname{sen}^2 r_h}{\operatorname{sen}(i - r_h)\operatorname{sen}\delta_h}\operatorname{tag}\tau_h \\ h &= 1, 2; \end{aligned}\right\} \quad 47)$$

Dalla quale relazione risulta

$$\operatorname{sen}(i + r_h)\operatorname{tag}\varepsilon_h - \operatorname{sen}(i - r_h)\operatorname{tag}\rho_h = \operatorname{sen} 2i \operatorname{tag}\delta_h;\ h = 1, 2; \quad 48)$$

quivi τ_1 e τ_2 esprimono le inclinazioni fra raggio e normale corrispondenti.

Dati gli azimut uniradiali ε_h e ρ_h $(\varepsilon_1\ \varepsilon_2\ \rho_1\ \rho_2)$ si riesce facilmente a calcolare l'azimut ρ per un qualsiasi azimut ε del raggio incidente dato.

La teoria sulla luce dà appunto il seguente risultato:

$$\operatorname{tag}\rho = -\frac{B\operatorname{tag}\varepsilon + D}{A\operatorname{tag}\varepsilon + C} \qquad 49)$$

ove A, B, C, D sono costanti e dipendenti da i, r_1, r_2, ε_1, ε_2, ρ_1, ρ_2.

Il teorema che da queste relazioni risulta, così si esprime: *Se l'onda incidente è polarizzata in un azimut uniradiale, le normali ai rispettivi piani di polarizzazione del raggio incidente, riflesso e rifratto sono in un piano; l'intensità del raggio rifratto è la risultante delle intensità dei raggi incidente e riflesso, ammesso nullo l'assorbimento dei due mezzi isotropo e anisotropo. Se l'angolo di incidenza* i *è piccolissimo, ossia l'incidenza è quasi ortogonale, vi ha tuttavia deviazione del piano di polarizzazione.*

Se l'azimut ε *è* 0° ovvero 90° *e il piano d'incidenza cade in uno dei piani di polarizzazione delle onde rifratte nel cristallo, anche l'azimut* ρ *del raggio riflesso è zero, sicchè è sempre possibile determinare i piani di polarizzazione delle onde rifratte per mezzo della riflessione.*

d) Determinazione di costanti ottiche in luce trasmessa parallela.

59. INDICI DI RIFRAZIONE. — La determinazione degli indici di rifrazione così nei corpi isotropi come nei cristalli può essere fatta con vari metodi. Siano n_1 ed n_2 gli indici di rifrazione di due mezzi isotropi I e II in contatto, fig. 491, e sia i l'angolo di incidenza nel I mezzo e r l'angolo di rifrazione nel II si ha la relazione di Descartes (**40**.)

$$\frac{\operatorname{sen} i}{\operatorname{sen} r} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{n_2}{n_1} \qquad 30)$$

essendo q_1 la velocità della luce nel I mezzo e q_2 nel II. Il limite dell'angolo i è $\bar{i} = 90°$; quello di r è $\bar{r}$ dato da

$$\operatorname{sen}\bar{r} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{essendo } n_1 < n_2. \qquad 50)$$

$\bar{r}$ si chiama *limite della riflessione totale*, poichè per angoli r maggiori di $\bar{r}$ fig. 492, non vi sarà rifrazione dal II mezzo al I mezzo; ossia luce proveniente dal II mezzo sarà in parte riflessa e in parte rifratta

per $r < \bar{r}$, mentre sarà totalmente riflessa per tutti gli angoli di incidenza maggiori di $\bar{r}$, fig. 492. Avendo l'angolo limite $\bar{r}$ fra due mezzi, si calcolerà con l'ultima relazione l'uno o l'altro indice di rifrazione, uno di essi essendo noto.

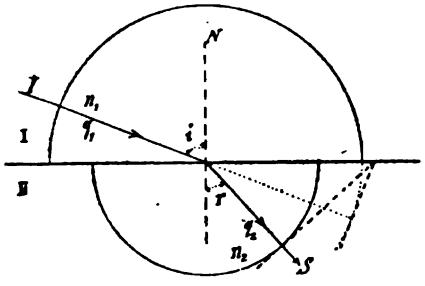


Fig. 491.

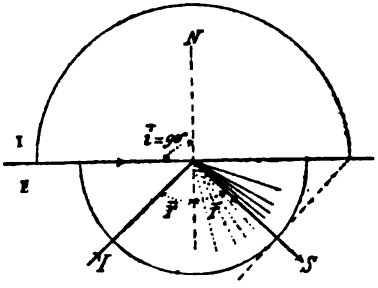


Fig. 492.

Per la determinazione dell'angolo limite $\bar{r}$, vi possono essere due diversi modi di osservazione. In primo luogo si farà incidere nel mezzo meno denso (aria o vuoto) luce diffusa o convergente proveniente dal mezzo più denso, come mostra la fig. 493, ove a sinistra sono rappresentati raggi incidenti *I*, *I*..., a destra due campi di raggi riflessi totalmente fuori del limite $r = \bar{r}$, e parzialmente nel campo interno da $r = o$ a $r = \bar{r}$ e quindi meno intensi. Il secondo metodo

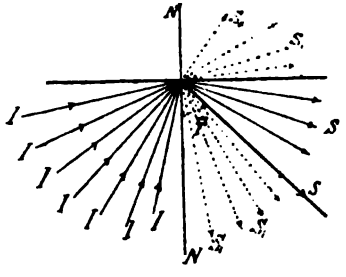


Fig. 493.

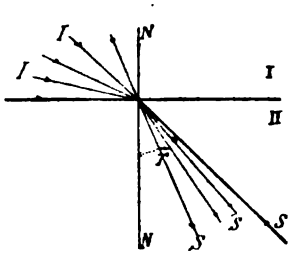


Fig. 494.

di osservazione consiste nell'impiegare illuminazione tangenziale. Facendo incidere raggi tangenziali convergenti *I*, *I*..., fig. 494, dal mezzo meno denso I al mezzo più denso II, come nella fig. 494; è evidente che in tal caso il limite della riflessione totale spiccherà nettamente fra un campo illuminato per r da o a $\bar{r}$, e un campo totalmente oscuro per r da $\bar{r}$ a 90°.

Questo che si è detto per i corpi isotropi e per i cristalli mono-

metrici ha luogo per qualsiasi mezzo anisotropo in contatto con un mezzo isotropo. Immaginiamo di avere a nostra disposizione un mezzo isotropo più denso e più rifrangente del cristallo in esame, a cui sia assegnata la figura di una mezza sfera, affinchè i raggi provenienti dal suo centro proseguano all'esterno senza subire rifrazione. Sulla faccia piana e levigata di questa mezza sfera sia adagiato con la sua faccia piana e perfettamente liscia un cristallo; il contatto perfetto fra sfera e cristallo è ottenibile con un liquido denso (ioduro di metilene). La luce proveniente dal mezzo isotropo (sfera), fig. 495, e incidente sulla superfice del cristallo subirà la riflessione totale.

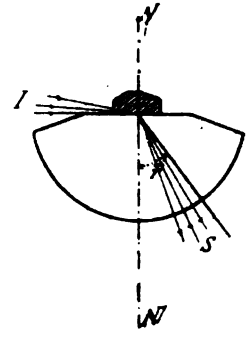


Fig. 495.

Il limite ne potrà essere riconosciuto con un cannocchiale accomodato per l'infinito; infatti si osserverà nel campo del cannocchiale una parte molto illuminata interna, e una parte meno illuminata esterna divise nettamente da una linea-limite, se si adotta l'illuminazione diffusa; si osserverà all'incontro una parte chiara interna e una parte affatto oscura esterna divise nettamente, se si adotta illuminazione tangenziale. Queste osservazioni possono essere fatte per tutti gli azimut da 0° a 360°, poichè la semisfera può girare a piacere intorno all'asse NN portando con sè il cristallo. Determinati dunque i limiti della riflessione totale per tutti gli azimut da 0° a 360°, e tracciati questi limiti sopra un foglio di carta a partire da un centro, si otterrà una curva, luogo di tutti quei limiti: è la *curva limite della riflessione totale*, costituita in generale di *due falde*, avente *due massimi* e *due minimi* nel mezzo giro (da 0° a 180°). Nei luoghi ove il piano d'onda per la riflessione totale determina gli indici di rifrazione α (massimo) e γ (minimo), la curva limite avrà ivi certamente un massimo e un minimo. Gli azimut fissano queste direzioni A e Γ, fig. 496.

Posto i limiti della riflessione totale in queste due direzioni A e Γ, cioè $\bar{r}_\alpha$ e $\bar{r}_\gamma$, N l'indice di rifrazione della sfera di vetro, si hanno gli indici principali di rifrazione α e γ:

$$\begin{cases} \alpha = N \text{ sen } \bar{r}_\alpha \\ \gamma = N \text{ sen } \bar{r}_\gamma. \end{cases} \qquad 51)$$

Nella curva-limite vi è ancora un massimo e un minimo, che sono individuati nella fig. 496 nelle direzioni B e Δ, senza precisare quale di essi sia massimo e quale minimo. È certo che in B o in Δ cade l'indice medio di rifrazione β; sia questo nella direzione B. Per distinguere B da Δ, si introduce un nuovo dato di osservazione.

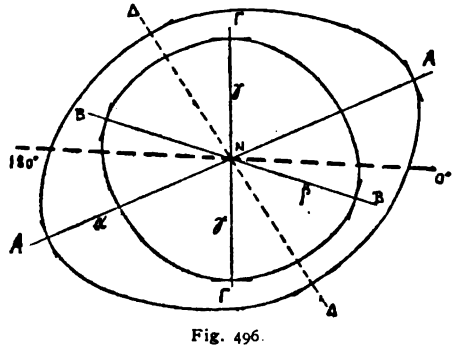


Fig. 496.

Mentre nella direzione B il piano di polarizzazione nel cristallo ha una posizione fissa stabilita dal piano principale ottico del cristallo; nella direzione Δ il raggio tangenziale ha per piano di polarizzazione il piano riflettente, poichè il raggio e la normale corrispondente si trovano nel piano di incidenza, fig. 477, pag. 235. L'osservazione deve essere condotta nel modo seguente. Davanti al cristallo è collocato il Nicol polarizzatore P, fig. 497, avente il piano di polarizzazione parallelo al piano riflettente da dove entrano i raggi incidenti I tangenziali. I raggi emergenti devono attraversare il Nicol analizzatore A, avente il piano di polarizzazione nel piano incidente. Posto ciò, nella direzione Δ, sia massimo o minimo, i raggi saranno totalmente estinti; ciò non potrà mai avere luogo se l'osservazione vien fatta nella direzione B ove cade l'indice medio β, tranne il caso speciale onde il piano riflettente sia il piano degli assi ottici. Esaurita la distinzione fra B e Δ, e detto $\bar{r}_\beta$ l'angolo limite della riflessione totale nella direzione B, si ha come precedentemente l'indice di rifrazione β:

$$\beta = N \text{ sen } \bar{r}_\beta \qquad 52)$$

L'angolo degli assi ottici $2V$ è dato dalle formole 40 *bis* e 42 *bis*, pag. 233.

$$\text{tag } V = \frac{\gamma}{\alpha}\sqrt{\frac{\alpha^2-\beta^2}{\beta^2-\gamma^2}} = \sqrt{\frac{\alpha-\beta}{\beta-\gamma}}$$

Con questi dati si può costruire l'elissoide indicatore per la luce impiegata nelle osservazioni; si può altresì conoscere la posi-

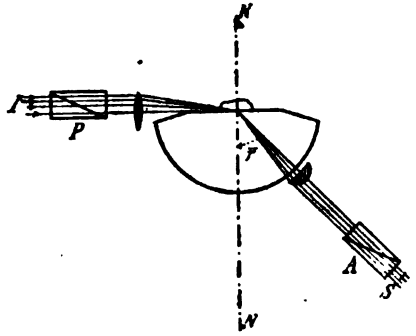


Fig. 497.

zione dell'elissoide per rispetto al piano riflettente e all'orientazione di qualche spigolo in esso giacente. Per questa determinazione si procede nel modo seguente:

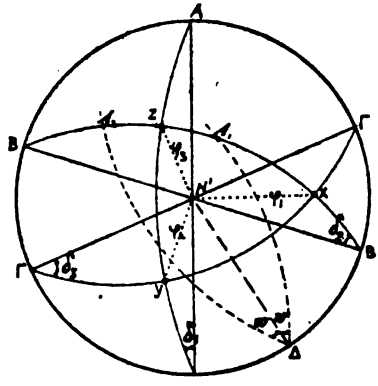


Fig. 498.

Date le direzioni A, B, Δ, Γ in proiezione stereografica, fig. 498; essendo N' la normale alla faccia del cristallo in esame, x, y, z le

direzioni principali dell'elissoide indicatore, e φ_1, φ_2, φ_3 i rispettivi angoli che le determinano, avremo le relazioni seguenti:

$$\begin{cases} \operatorname{tag}^2 \varphi_1 = -\dfrac{\cos(B\Gamma)}{\cos(AB) \cdot \cos(\Gamma A)} \\ \operatorname{tag}^2 \varphi_2 = -\dfrac{\cos(\Gamma A)}{\cos(B\Gamma) \cdot \cos(AB)} \\ \operatorname{tag}^2 \varphi_3 = -\dfrac{\cos(AB)}{\cos(IA) \cdot \cos(BI)} \end{cases} \qquad 53)$$

e di più

$$\begin{cases} \operatorname{sen} \delta_1 = \cos \varphi_2 \operatorname{cotg} \varphi_3 \\ \operatorname{sen} \delta_2 = \cos \varphi_3 \operatorname{cotg} \varphi_1 \\ \operatorname{sen} \delta_3 = \cos \varphi_3 \operatorname{cotg} \varphi_1 \end{cases} \qquad 54)$$

La costruzione della fig. 498 è con ciò completa. Sul cerchio massimo $B \varkappa z B$ vi sono i poli degli assi ottici A_1 e A_2. Un controllo può essere eseguito nella seguente maniera. Si conducono da Δ i cerchi massimi ΔA_1 e ΔA_2 che racchiudono l'angolo 2ω; e si verificherà quindi se quest'angolo è diviso per metà dal piano di incidenza $\Delta N'$.

È da osservarsi che la direzione Δ è anche press'a poco una delle direzioni principali (direzioni di estinzione (60)) per raggi paralleli ad N', e ciò nel caso che la lamina è tagliata parallelamente al piano degli assi ottici, caso in cui Δ e B non siano altrimenti distinguibili.

Un secondo metodo molto esatto per la determinazione degli indici di rifrazione dei corpi isotropi od anisotropi si basa sulla *minima deviazione* per mezzo di un prisma.

Il metodo della riflessione totale ha l'inconveniente che non è applicabile a cristalli, il cui indice di rifrazione è maggiore di quello del liquido disponibile, il quale deve provvedere al contatto perfetto fra cristallo e sfera isotropa. Il metodo della minima deviazione all'incontro non è subordinato ad alcuna restrizione, ed è perciò generale; esso dà risultati sicuri e di grande precisione. Il prisma da levarsi dal cristallo in esame deva essere a facce piane e perfettamente levigate.

Nel prisma si distingue l'angolo deviatore A, la bisettrice MM, fig. 499, e la base perpendicolare allo spigolo. Generalmente la minima deviazione D fra luce incidente e luce emergente I ed E, nei corpi isotropi si ottiene disponendo che il piano incidente e il piano emergente siano perpendicolari allo spigolo, ed è noto che essa è raggiunta quando il raggio rifratto Q è perpendicolare alla bisettrice

MM, per modo che l angolo di incidenza i è eguale all'angolo emergente i, Si ha facilmente per Q giacente nella base, fig. 499:

$$i = \frac{1}{2}(A + D)$$
$$r = \frac{1}{2} A. \qquad 55)$$

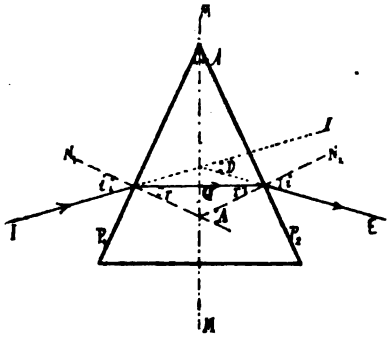


Fig. 499.

sicchè l'indice di rifrazione n fra il prisma e il mezzo esterno è dato da

$$n = \frac{\operatorname{sen}\frac{1}{2}(A + D)}{\operatorname{sen}\frac{1}{2} A} \qquad 56)$$

Si fa uso di questa disposizione per determinare gli indici di ritrazione principali nei cristalli, ma è indispensabile che il prisma sia levato dal cristallo in guisa che il raggio Q cada in una delle direzioni principali ottiche del cristallo (per luce monocromatica data), ovvero che la base del prisma sia una delle sezioni principali del cristallo; in quest'ultimo caso la deviazione minima è limitata ai raggi ordinari (**51**). Per ottenere i tre indici principali di rifrazione occorrono almeno 2 prismi del cristallo bene orientati.

Ma si può prescindere da una orientazione perfetta dei prismi, adottando il metodo generale della deviazione minima. Si dimostra facilmente che la minima deviazione è raggiungibile tanto nel piano perpendicolare allo spigolo del prisma, che è la sua base, quanto in un piano contenente la bisettrice MM, e facente col primo un angolo azimutale ω, fig. 500; ma ciò solamente se la direzione Q perpendicolare ad M del raggio rifratto interno nel cristallo abbia 4 posizioni

determinate come nella riflessione totale, A, B, Δ, Γ. Con una pratica, che qui si tralascia di indicare, si va allora in cerca dell'azimut ω, che consente la minima deviazione. Seguendo questo metodo si determina non solo gli indici di rifrazione principali, ma ancora l'orientazione dell'elissoide indicatore stesso.

Il metodo di Chaulnes usato nei corpi isotropi dà risultati approssimativi e talvolta sufficenti nei cristalli. Esso consiste nel misurare l'alzata dell'obbiettivo del microscopio per vedere con precisione un oggetto quando sopra di esso sia fatta passare una lamina a facce

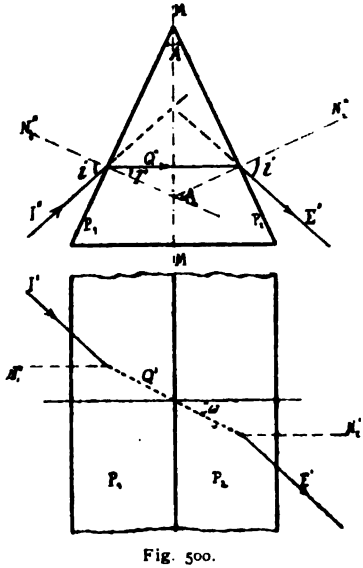


Fig. 500.

parallele trasparente di una sostanza in esame. Sia O, fig. 501, l'oggetto veduto distintamente col microscopio in cui vengono raccolti i raggi I uscenti da O. Intercalata la lamina di grossezza D, per vedere distintamente il medesimo oggetto, bisognerà alzare l'obbiettivo di $d = OO'$, poichè i raggi incidenti I cambiano di direzione nei raggi emergenti E, come provenienti da O'. Ora si ha la proporzione

$$O'N : ON = \text{tag } r : \text{tag } i.$$

Per piccolissimi angoli r ed i si scriverà

$$D - d : D = \text{sen } r : \text{sen } i$$

ossia

$$n = \frac{D}{D - d} \qquad 57)$$

Se la lamina è di un cristallo, si adotterà luce incidente polarizzata, in guisa che il piano di polarizzazione coincida con l'uno o con l'altro dei due piani di polarizzazione della direzione *ON*, ottenendo per tal modo i due indici di rifrazione delle onde parallele alla lamina.

Un *metodo* elegante per la misura dell'indice di rifrazione di una sostanza (isotropa o anisotropa) pratico e sufficentemente approssimato è quello conosciuto col titolo dei *galleggianti* usato per varie quantità fisiche, come il peso specifico, la costante dielettrica, la permeabilità magnetica, l'indice di rifrazione ecc. Per ciò che riguarda l'indice di rifrazione si trae partito dal fatto che di due corpi trasparenti in contatto o l'uno immerso nell'altro, la luce è totalmente riflessa in quello, che ha indice di rifrazione maggiore; il contorno di essi sparisce se l'indice di entrambi è lo stesso. Quindi

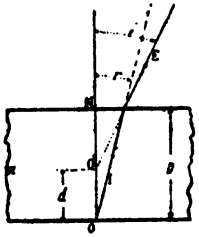


Fig. 501.

disponendo di liquidi di diversa rifrangenza, e posto il cristallo in esame in contatto con essi, l'osservazione indicherà quale è il liquido di minore rifrangenza e quale è quello di rifrangenza maggiore; e così per tentativi si riuscirà a restringere i limiti entro i quali l'indice, o gli indici del cristallo in esame saranno contenuti. Sarà in ogni singolo caso necessario far uso di luce polarizzata e disporre che il piano di polarizzazione coincida con quello del cristallo in relazione con le onde luminose che si considerano. Il metodo dei galleggianti è stato fruttifero sopratutto in quei casi, ove è impossibile far preparati esatti dei cristalli, o questi si trovino in minuti frammenti. Esso è stato fruttifero nello studio delle roccie, che come si sa sono aggregati di minerali. In questi aggregati i singoli minerali si trovano in intimo contatto, dove si può produrre la riflessione totale della luce incidente se due di essi hanno indice di rifrazione diverso. Siano i due cristalli di indici $n_1 < n_2$, fig. 502, (1, 2, 3) in contatto nella superfice *ab*. Luce leggermente obliqua su *ab* sarà totalmente riflessa, e in conseguenza una striscia illuminata segnerà il contorno *ab*. Se l'oculare *O* si trova in posizione tale che il punto di mezzo *c*, fig. 502,

2, sia distinto, la striscia luminosa cadrà parte di qua parte di là del contorno *ab*. Abbassando l'obbiettivo verrà visibile nettamente il punto inferiore *b*, fig. 502, *1*, e la striscia lucente si porterà dalla parte del cristallo meno rifrangente; se all'incontro verrà alzato l'obbiettivo in modo che il punto *a* sia nettamente visibile, fig. 502, *3*.

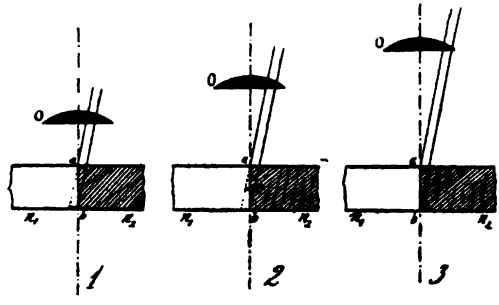


Fig. 502.

la striscia illuminata cadrà dalla parte del cristallo più rifrangente. Con questo metodo la diagnosi di un minerale delle rocce sarà relativamente facile, poichè esso può trovarsi in contatto con vari cristalli conosciuti e in varie posizioni. Si sa p. es. che la diagnosi dei feldispati triclini e monoclini è grandemente facilitata col metodo dei galleggianti, poichè i feldispati si trovano spesso in contatto fra di loro, col quarzo o con feldispati noti.

60. INTERFERENZA LUMINOSA. — È data una lamina cristallina a facce parallele, attraversata perpendicolarmente da luce omogenea polarizzata, proveniente da un Nicol polarizzatore, il cui vettore luminoso (**41**), pag. 215, ha la direzione *P*, fig. 503. La luce emergente

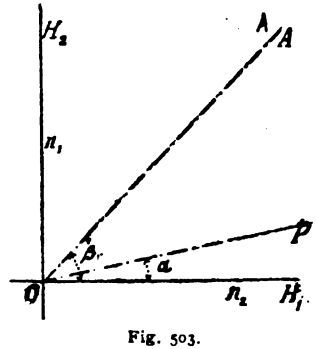


Fig. 503.

dalla lamina attraversa il Nicol analizzatore, il cui vettore luminoso ha la direzione A. Siano H_1 e H_2 le direzioni dei vettori luminosi, ortogonali fra loro di onde parallele alla lamina.

Posto che le due onde con velocità diverse q_1 e q_2 secondo che i loro vettori siano H_1 e H_2, hanno eguale origine, provengono dallo stesso polarizzatore, esse posseggono le condizioni necessarie e sufficienti per interferire. Con la interferenza delle due onde, la intensità I_0 della luce incidente non rimarrà la stessa nell'analizzatore; essa sarà divenuta I diversa di I_0, che facilmente si calcola, ed ha l'espressione

$$I = I_0 \left\{ \cos^2(\alpha - \beta) - \operatorname{sen} 2\alpha \operatorname{sen} 2\beta \cdot \operatorname{sen}^2 \left[\pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \right] \right\}, \quad 58)$$

ammesso nullo ogni assorbimento attraverso la lamina. Quivi rappresentano: d lo spessore della lamina, λ la lunghezza d'onda della luce omogenea (misurata nel vuoto), n_1 e n_2 gli indici di rifrazione della luce attraversante la lamina normalmente, polarizzata rispettivamente secondo H_2 ed avente la velocità q_1, o secondo H_1 ed avente la velocità q_2.

Consideriamo i seguenti due casi:

1° $\alpha - \beta = 90°$, ossia Nicol incrociati

$$I_+ = - I_0 \operatorname{sen}^2 2\beta \operatorname{sen}^2 \left[\pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \right]; \quad 59)$$

2° $\alpha - \beta = 0°$, ossia Nicol paralleli.

$$I_/ = I_0 \left\{ 1 - \operatorname{sen}^2 2\alpha \operatorname{sen}^2 \left[\pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \right] \right\}. \quad 60)$$

L'argomento

$$2\pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) = \frac{2\pi}{T} \left(\frac{d}{q_2} - \frac{d}{q_1} \right) = \Delta \quad 61)$$

si chiama il *ritardo* delle due onde per lo spessore d della lamina. Questo ritardo è funzione di d, della durata d'oscillazione T e delle velocità q_1, q_2.

A *Nicol incrociati*, nel giro completo da 0° a 360° della lamina nel suo piano, essa passa per *quattro posizioni* ove l'intensità luminosa I_+ è nulla, ossia ove avviene *estinzione* completa della luce; le quattro posizioni sono per $\alpha = o, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$ ossia quando H_1 o H_2 coincidono con A o P, e si dicono *direzioni di estinzione. Le direzioni di estinzione di una lamina sono perpendicolari ai piani di polarizzazione di onde parallele alla lamina stessa.*

Per $\alpha = 45°, 135°, 225°$ o $315°$, ossia quando H_1 e H_2 dimezzano

l'angolo di 90° fra i due Nicol, l'intensità I_+ della luce è massima. Questa posizione di 45° è spesse volte preferita in diverse analisi ottiche (**61**) (**62**).

Si è convenuto di chiamare *positiva* quella direzione di estinzione alla quale corrisponde l'onda avente come indice di rifrazione massimo n_2; la direzione ad essa perpendicolare è allora *negativa*, essendo dunque $n_1 < n_2$.

Fatta astrazione dall'angolo α, l'intensità I_+ della luce nell'analizzatore dipende dal ritardo

$$\Delta = \pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \qquad 61\ bis)$$

Essa si annulla, fra Nicol incrociati, per ritardi multipli di π, ossia per

$$\frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) = h \ (h = \text{numero intero}).$$

Da qui risulta un criterio semplicissimo per distinguere i corpi isotropi dai corpi anisotropi.

Una lamina isotropa fra Nicol incrociati (ortoscopio) (**47**) estingue sempre la luce in qualsivoglia posizione. Una lamina anisotropa (cristallo non monometrico) la estingue in generale solo in 4 posizioni (a distanza di 90°) nel giro completo. Fanno eccezione naturalmente lamine tagliate perpendicolarmente all'asse di isotropia.

Avviene ancora che una lamina anisotropa fra Nicol incrociati estingue la luce in tutte le posizioni come una lamina isotropa, ma solamente per luce omogenea ove sia soddisfatta la condizione

$$\frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) = h \ (h \text{ intero}).$$

Si riconoscerà in questo caso la presenza di una lamina anisotropa impiegando altra luce omogenea o luce bianca, ovvero inclinando di qualche poco la lamina stessa, poichè in quest'ultimo caso cambia il valore di d.

A *Nicol paralleli*. L'intensità $I_{//}$ nell'analizzatore è data da

$$I_{//} = I_0 \left\{ 1 - \text{sen}^2\, 2\alpha \cdot \text{sen}^2 \left(\pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \right) \right\} = I_0 - I_+ \qquad 62)$$

vale dire l'intensità $I_{//}$ è complementare di I_+ nell'intensità I_0. Nel giro completo, da 0° a 360°, della lamina nel suo piano, essa passa per quattro posizioni, ove l'intensità luminosa $I_{//}$ è massima; le quattro posizioni sono per $\alpha = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$ e $\frac{3\pi}{2}$ ossia quando H_1 e H_2 coincidono

con *A* o *P*. *Le direzioni di massima intensità di una lamina sono perpendicolari ai piani di polarizzazione di onde parallele alla lamina stessa.*

Per $\alpha = 45°, 135°, 225°, 315°$, ossia quando H_1 e H_2 dimezzano l'angolo di 90° fra un Nicol e la sua normale, l'intensità $I_{//}$ della luce è minima. Questa posizione di 45° non è sempre preferita nell'analisi ottica dei cristalli.

Il fattore importante che oltre a d e λ porta alla estinzione o alla massima intensità della luce omogenea è la *differenza* $n_2 - n_1$, che si chiama *birifrangenza della lamina*. La *massima birifrangenza* si ritrova in lamine parallele al piano degli assi ottici: essa è $\alpha - \gamma$ (**51**).

Impiegando luce bianca in luogo di luce omogenea, per avere la intensità della luce composta nell'analizzatore sarà necessario calcolare le intensità parziali di tutte le luci omogenee di cui si compone la luce bianca ossia da $\lambda = 0.0004$ a $\lambda = 0.0008$ circa, e di trarne la risultante ossia la somma algebrica. Dalla risultante di tutte queste intensità si avrà il *colore* che deve presentare la luce bianca nell'analizzatore; esso è precisamente il *colore di polarizzazione* o *colore di interferenza*, funzione della grossezza e della birifrangenza media $n_2 - n_1$ (birifrangenza per il giallo). Paragonando questo valore con il colore di Newton, prodotto da un sottile strato di aria (o di vuoto), essendo la luce bianca perpendicolare allo strato, si ottiene la seguente regola:

Il colore di polarizzazione di una lamina cristallina anisotropa di spessore d, fig. 504, *inserita fra Nicol incrociati, coincide quasi esat-*

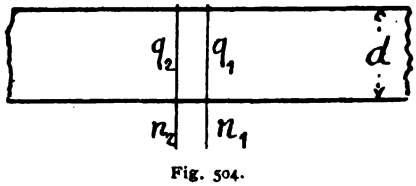


Fig. 504.

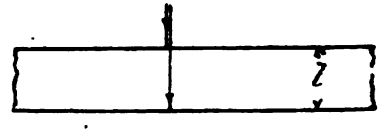


Fig. 505.

tamente con il colore di interferenza di uno strato d'aria (o vuoto), per luce bianca incidente perpendicolare, il cui spessore è l, fig. 505, *dato da*

$$2\,l = d\ (n_2 - n_1) \qquad 63)$$

Si chiama 2l il passo ottico; $n_2 - n_1$ è la birifrangenza media o della luce gialla. Nella tabella seguente sono dati i colori di interferenza per i diversi passi ottici tanto fra Nicol incrociati quanto fra Nicol paralleli. *I colori si alzano quando aumenta il passo.* Se la luce composta impiegata è a spettro continuo, la luce uscente dal-

Tabella dei colori di polarizzazione.

$2l = d(n_2 - n_1)$ in $\mu\mu = 10^{-6}$mm.	Nicol incrociati	Nicol paralleli
	I ordine	
0	nero	bianco
40	grigio-ferro	bianco
97	grigio-lavanda	giallognolo
158	grigio-celeste	bruno-chiaro
218	grigio	bruno-giallo
234	verdognolo	bruno
259	quasi bianco	roseo
267	giallognolo	rosso-carminio
275	giallo-paglia chiaro	bruno-rosso-cupo
281	giallo-paglia	viola scuro
306	giallo chiaro	indaco
332	giallo vivo	azzurro
430	giallo-bruno	azzurro-grigio
505	aranciato-rosso	celeste-verdognolo
536	rosso-caldo	verde chiaro
551	rosso-cupo	verde-giallognolo
	II ordine	
565	rosso-porpora	verde-chiaro
575	violetto	giallo-verde
589	indaco	giallo-aureo
664	celeste	aranciato
728	celeste-verdognolo	aranciato-bruno
747	verde	carminio-chiaro
826	verde-chiaro	rosso-porpora
843	verde-giallo	violetto-porpora
866	giallo-verde	violetto
910	giallo puro	indaco
948	aranciato	azzurro-scuro
998	aranciato-rosso	azzurro-verde
1101	violetto-rosso cupo	verde
	III ordine	
1128	celeste violaceo-chiaro	verde-giallo
1151	indaco	giallo sporco
1258	azzurro-verdognolo	carnicino
1338	verde-mare	rosso bruno
	ecc.	ecc.

l'analizzatore non potrà dare spettro continuo a Nicol incrociati, poichè tutti i raggi saranno estinti, per i quali è soddisfatta la condizione

$$\lambda = \frac{d\ (n_2 - n_1)}{h},\ h = 1,\ 2,\ 3,\ 4\ldots \qquad 64)$$

Con i pochi mezzi fin qui esposti e facendo uso di luce parallela, si è in grado di distinguere le sostanze se sono isotrope (monometriche o amorfe), se sono anisotrope e spesso ancora in quali sistemi cristallizzano. Se risulta che la sostanza in esame è cristallizzata, l'analisi nell'ortoscopio dirà se il cristallo è del sistema monometrico od è birifrangente. In quest'ultimo caso basterà che una sola sezione, e non più di una, del cristallo sia isotropa per concludere che il cristallo è del dimetrico, trigonale od esagonale. Il contorno di questa sezione basterà nel più dei casi per distinguere il sistema dimetrico dai sistemi trigonale ed esagonale. Se tutte le sezioni sono birifrangenti, la sostanza in esame è del trimetrico, monoclino o triclino. Anche le sezioni perpendicolari a uno degli assi ottici dimostrano una leggera birifrangenza esplorata con mezzi sensibili (**62**). L'angolo di estinzione sarà in moltissimi casi sufficente per distinguere questi tre sistemi.

Se infatti l'estinzione è parallela alle direzioni fondamentali del cristallo, *estinzione retta*, il cristallo è del trimetrico; se l'estinzione è retta per rispetto a un solo piano fondamentale del cristallo, questo è del monoclino. Se l'*estinzione è obliqua* sempre, per tutte le sezioni, il cristallo è del triclino.

61. COMPARATORE O COMPENSATORE. — Dato il colore di polarizzazione di una lamina e dato il suo spessore, il confronto con la tabella di Newton ci darà il passo ottico, e quindi la birifrangenza per il giallo. Lo spessore della lamina può essere misurato col micrometro, od indirettamente da un altro minerale in contatto e conosciuto. Il colore di polarizzazione può essere rilevato molto facilmente col comparatore.

Il comparatore è un apparecchio, nel quale è possibile variare il passo a piacere e ottenere tutti i colori di Newton. Il comparatore più semplice consiste di una bietta di quarzo tagliata parallelamente all'asse. Le direzioni principali, o di estinzione sono note nella bietta di quarzo; nella direzione dell'asse è il piano di polarizzazione del raggio ordinario, normalmente ad esso è il vettore, ed è positivo $+ H'_2$ (**60**). La direzione negativa $- H'_1$ è ad esso perpendicolare. Immaginiamo che un tale comparatore sia portato su una lamina in esame e il tutto sia inserito nell'ortoscopio. Le direzioni principali della lamina $- H_1$ e $+ H_2$ siano incrociate con le direzioni principali $- H'_1$ e $+ H'_2$ del quarzo, fig. 506. Facendo scorrere il comparatore sulla

lamina, il colore di interferenza si abbassa; avverrà un istante in cui il colore di interferenza sarà nullo, e avremo allora che il colore

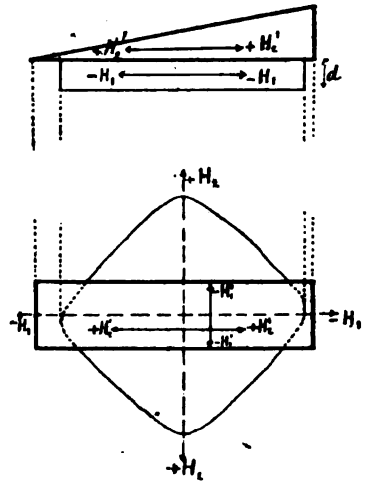


Fig. 506.

di polarizzazione del comparatore sarà identico al colore di polarizzazione della lamina, e sarà perciò determinato.

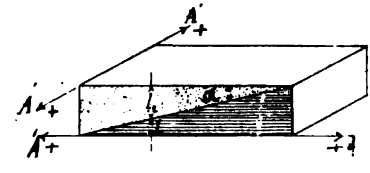


Fig. 507.

Più perfezionato e più sensibile è il compensatore di Babinet. Questo consiste di due biette di quarzo, fig. 507, di eguale angolo α,

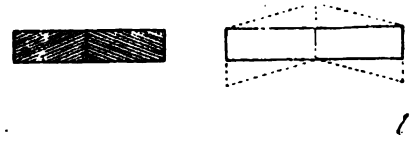


Fig. 508.

attaccate insieme, formanti una lamina a facce parallele. Entrambe le biette sono levate dal quarzo parallelamente all'asse ottico; mentre

in una di esse l'asse ottico è parallelo allo spigolo, nell'altra è normale, AA e $A'A'$ nella fig. 507. Chiamando con l_1 ed l_2 lo spessore delle biette nella perpendicolare ad esse, e con ε e ω gli indici di rifrazione del raggio straordinario e risp. ordinario, si comprende che il ritardo ottico per quella perpendicolare considerata è precisamente

$$(l_2 - l_1)\ (\varepsilon - \omega)$$

Può essere zero per $l_2 - l_1 = 0$ e può assumere qualsiasi valore e quindi qualsiasi colore di interferenza sia spostando il compensatore, sia facendo scorrere una delle biette sull'altra con una vite micrometrica.

Soprapposto un siffatto compensatore su una lamina come dianzi, si otterrà l'annullamento completo della luce quando il colore di interferenza della lamina sarà eguale a quello del compensatore, che si potrà leggere sulla vite micrometrica.

62. LAMINE A FACCE PARALLELE. — Ogni lamina di cristallo ha in generale due direzioni principali ortogonali secondo le quali avviene l'estinzione fra Nicol incrociati per luce perpendicolare alla lamina; essa ha inoltre due direzioni, a 45° con le prime, secondo le quali la luce ha la massima intensità. Fra Nicol paralleli il fenomeno è capovolto. Una delle due direzioni di estinzione è *positiva* che corrisponde ad indice di rifrazione maggiore; l'altra è perciò *negativa*. Positivo e negativo si chiamano i *caratteri ottici* di una lamina. Una lamina che non ha caratteri ottici, e perciò non è birifrangente, è naturalmente isotropa.

Quando si tratta di birifrangenza piccolissima, l'occhio non è in grado di riconoscere le variazioni di intensità della luce nell'ortoscopio nelle varie direzioni di una lamina. In tal caso si fa uso di *lamine-campione*, che generalmente sono di gesso o di mica, minerali facilmente sfaldabili incolori e trasparenti. È cosa facile ottenere una lamina di gesso o di mica che nell'ortoscopio presenti la *tinta sensibile;* questa tinta è tale che per una variazione piccolissima nel passo ottico (**60**), la tinta subisce una variazione sensibilissima. A Nicol incrociati la tinta sensibile è il violetto di II ordine corrispondente a $d\ (n_2 - n_1) = 575\ \mu\mu$, che si ottiene se il giallo (luce omogenea e più intensa dello spettro) è completamente estinto. Per una piccolissima variazione in $d\ (n_2 - n_1)$ p. es. da 575 a 565 o 589 il violetto si abbassa al rosso porpora o rispettivamente si alza all'indaco. Si adopera una tal lamina sovrapponendola alla lamina in esame nell'ortoscopio, facendo girare quest'ultima e lasciando ferma la prima. Si ha la regola seguente:

Ogni piccola variazione nella tinta sensibile prodotta da una lamina

in esame indicherà che questa è birifrangente. Bravais ha migliorato questa analisi ottica con una *bilamina* che porta il suo nome. Questa consiste di due lamine di gesso a tinta sensibile eguali, incollate e accostate insieme in un piano, in guisa che i loro caratteri ottici siano incrociati. Nell'ortoscopio una bilamina in posizione di 45° presenta la stessa tinta sensibile nelle due metà; ma una lamina birifrangente sovrapposta fa variare la tinta sensibile in una metà verso il rosso porpora nell'altra verso l'indaco. *Le più piccole birifrangenze sono determinabili con la bilamina di Bravais, ancora quelle prodotte dalla compressione di una lastrina di vetro con la forza delle dita.* La *bilamina di Calderon* consiste di due lamine di calcite incollate insieme secondo una faccia di sfaldatura e tagliate secondo un piano principale, fig. 508 *b*, indi spianate e levigate in guisa da dare l'aspetto di un geminato.

Se una bilamina è introdotta in un ortoscopio in guisa che le sue direzioni principali dimezzino l'angolo fra le direzioni di polarizzazione dei Nicol, essa dimostrerà dovunque la tinta di eguale intensità. Se vi si sovrappone una lamina birifrangente, la tinta sensibile delle due metà della bilamina muterà in rosso porpora e rispettivamente in indaco. Ma se le direzioni principali della lamina coincideranno con quelle dei Nicol, la tinta sensibile rimarrà immutata. Se i Nicol non fossero perfettamente incrociati, la bilamina potrà correggerne la posizione reciproca. *Con la bilamina di Bravais si possono determinare con precisione le direzioni di estinzione.*

63. DETERMINAZIONE DEI CARATTERI OTTICI DI UNA LAMINA. — Per questa determinazione si fa uso di una lamina-campione o di una bilamina di Bravais. Se si tratta di una lamina a forte birifrangenza, la lamina-campione o la bilamina di Bravais devono dare una tinta molto bassa, p. es. il grigio ferro o il grigio lavanda ($d\,(n_2 - n_1) = 40 - 97$) affinchè con la sovrapposizione di questa sulla lamina in esame, la variazione del colore di polarizzazione sia piccolo, e si eviti con ciò il passaggio dal I ordine al II ordine dei colori di Newton. La lamina-campione viene sovrapposta sulla lamina in esame fra Nicol incrociati in guisa che le direzioni principali o di estinzione dell'una coincidono con le direzioni di estinzione dell'altra. Se le direzioni sono incrociate, vale a dire se la direzione positiva della lamina-campione coinciderà con la direzione negativa della lamina in esame vi sarà diminuzione del ritardo ottico e quindi abbassamento del colore di polarizzazione, fig. 508 *bis*. Se all'opposto le due lamine saranno sovrapposte parallele, vi sarà aumento del ritardo ottico ed alzamento del colore di interferenza. Questa esplorazione sarà più sicura, perchè le variazioni di colore sono più sensibili, con una

bilamina di Bravais. Naturalmente questa prova con la lamina-campione o con la bilamina dovrà farsi possibilmente in posizione di 45° con i Nicol, posizione di illuminazione massima.

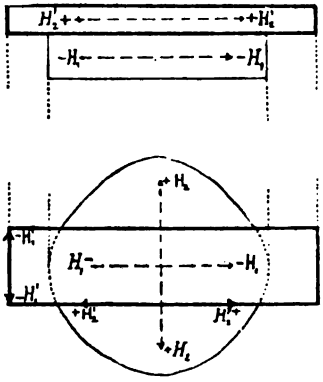


Fig. 508 bis.

e) Determinazione di costanti ottiche in luce trasmessa convergente.

64. CRISTALLI UNIASSICI. — Quando l'analisi ottica di un cristallo o di una lamina a facce parallele non dà risultati esaurienti in luce parallela (omogenea o composta), si ricorre a luce convergente, che ha per fine di esplorare il cristallo in numerose direzioni, dove che la luce parallela lo esamina in una sola. L'apparecchio polarizzatore può essere modificato semplicemente per l'osservazione in luce convergente come è rappresentato nella fig. 469.

Sia data una lamina birifrangente Cr, fig. 469, *LL*, fig. 509, inserita nel conoscopio (**47**) ove può girare col piattello *pp*. La sua grossezza sia *d*. Se la normale all'onda luminosa nella lamina fa l'angolo φ con la normale alla lamina AA, lo spessore è $d' = \frac{d}{\cos\varphi}$, fig. 509. Gli indici di rifrazione per onde parallele siano n_2 e n_1. Essendo λ la lunghezza d'onda considerata, l'intensità luminosa I della luce omogenea nell'analizzatore dipenderà dal ritardo

$$\Delta = \pi \frac{d}{\lambda \cos\varphi} (n_2 - n_1).$$

Essa è nulla, fra Nicol incrociati, per ritardi multipli di π ossia per

$$\frac{d}{\lambda \cos\varphi} (n_2 - n_1) = h \ (h \text{ intero}).$$

Adottando luce bianca, il colore di polarizzazione nell'analizzatore dipenderà dal passo ottico, ossia da

$$\frac{d}{\cos\varphi}\ (n_2 - n_1);$$

intendendo per $n_2 - n_1$ la birifrangenza media dei colori dello spettro nella direzione d'. Per ogni normale di onde vi sarà un colore di polarizzazione suo proprio. Le linee, luoghi di punti di eguale colore, si dicono *isocromatiche*. Le linee comprendenti punti ove il ritardo della luce omogenea è lo stesso, si dicono *linee di eguale ritardo*. Le linee comprendenti punti di eguale intensità luminosa si chiamano *isogire*. *Le isogire principali sono luoghi di intensità nulla.* È evidente che una o più sezioni di un cristallo non sono sufficenti in generale per decidere se esso sia uniassico o biassico, qualora l'analisi ottica sia limitata a luce polarizzata parallela omogenea o composta. Disponendo di luce convergente il problema si risolve di un tratto. Sia dato un cristallo birifrangente uniassico e una sezione di esso perpendicolare all'asse di isotropia. La lamina data sia *LL*

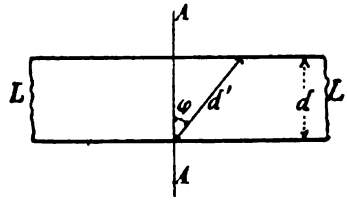


Fig. 509.

rappresentata in sezione nella fig. 509, avente lo spessore d. Sia d' una direzione qualsiasi facente l'angolo φ con l'asse ottico AA; d' è lo spessore perpendicolare alle onde luminose di onda λ, i cui indici di rifrazione siano n_2 e n_1. Poichè per lo spessore d' il ritardo ottico è

$$\Delta = \pi\ \frac{d}{\cos\varphi}\ (n_2 - n_1)$$

ed è lo stesso per lo stesso valore di φ, ne viene che le linee di eguale ritardo sono centri concentrici, il cui centro è il punto, ove esce l'asse ottico AA, ossia il centro dell'apparecchio polarizzatore.

I cerchi ove è soddisfatta la relazione

$$\frac{d}{\lambda\cos\varphi}\ (n_2 - n_1) = h,\ 0,\ 1,\ 2,\ 3....$$

sono oscuri i quali a loro volta sono alternati da cerchi di intensità

massima, fig. 510 *a*. Le isogire sono i raggi di questi cerchi: le isogire principali, ove l'intensità è zero, cadono nelle direzioni di polarizzazione dei Nicol per Nicol incrociati. Per Nicol paralleli il fenomeno è invertito; vale a dire le intensità massime cadono nel piano di polarizzazione dei Nicol e nel suo normale, sono minime nelle direzioni di 45°.

Se la lamina del cristallo è obliqua per rispetto all'asse ottico, il fenomeno si presenterà come è schematicamente rappresentato

Fig. 510 *a*.

Fig. 510 *b*.

nella fig. 510 *b*, ove le curve di eguale ritardo sono prossimamente cerchi concentrici, il cui centro è ancora il punto ove esce l'asse ottico, e le cui isogire principali, ossia di intensità nulla, sono diametri paralleli alle direzioni principali dei Nicol. Il fenomeno cambia molto

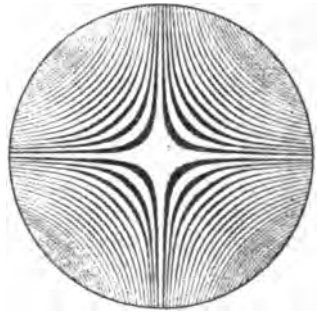


Fig. 511.

se la lamina è molto obliqua verso l'asse ottico; e più ancora se essa è a quest'ultimo parallela. In quest'ultimo caso le curve di egual ritardo sono curve iperboliche incrociate, fig. 511. Le isogire sono elissiformi intersecanti le prime ad angolo retto se l'asse ottico fa 45° con i piani principali dei Nicol. Le isogire principali sono diametri se l'asse ottico è parallelo a uno dei piani principali dei Nicol.

Adottando *luce bianca*, le curve di egual ritardo passano in curve isocromatiche succedentisi nell'ordine dei colori di Newton a incominciare dal punto ove esce l'asse ottico, ove il ritardo è nullo.

65. CARATTERE OTTICO DEI CRISTALLI UNIASSICI. — Disponendo di una lamina a facce parallele perpendicolari all'asse ottico, adoperando luce omogenea o luce bianca sarà facile determinare il carattere ottico del cristallo uniassico per mezzo del conoscopio, fig. 469. Ottenuta la figura luminosa come nella fig. 509 o nella fig. 512, 2, con curve isocromatiche o curve di egual ritardo e isogire radiali, due delle quali in croce sono nere parallele ai piani principali dei Nicol, e due più intense a 45°, si sovrappone sulla lamina in posizione di 45° una lamina-campione a tinta sensibile, come nella fig. 512 in 1 e 3. Se il cristallo è positivo (+), fig. 512, 3, vi sarà aumento del passo ottico o del ritardo nella direzione positiva (+) della lamina

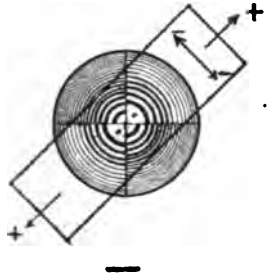


Fig. 512, 1.

Fig. 512, 2.

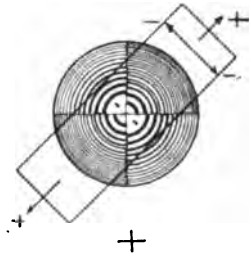


Fig. 512, 3.

campione, e quindi restringimento delle curve di egual ritardo o delle curve isocromatiche; nella direzione negativa della lamina-campione vi sarà diminuzione del passo ottico, abbassamento del colore di polarizzazione epperò allargamento delle curve isocromatiche, e il fenomeno si presenterà come nella fig. 512, 3. Se il cristallo è negativo (—), adoperando la stessa lamina-campione il fenomeno sarà invertito, come nella fig. 512, 1. Anche se la lamina del cristallo uniassico è leggermente inclinata verso l'asse ottico, in modo che nel campo visivo del conoscopio riesca l'uscita dell'asse ottico come nella fig. 510, sarà applicabile lo stesso metodo. Ma però nel caso che la lamina è obliqua all'asse ottico, si presenti o no l'uscita dell'asse ottico nel campo visivo del conoscopio, si adotterà con preferenza l'analisi con luce parallela, purchè con luce convergente sia nota la posizione dell'asse ottico; verrà in tal caso in applicazione la lamina campione come in (**63**).

66. CRISTALLI BIASSICI. — I cristalli biassici si riconoscono facilmente in luce convergente omogenea o composta dalla forma delle curve di eguale ritardo e dalle isogire. In generale le curve iso-

cromatiche sono simili a lemniscate, e le isogire ad iperboli. Ma l'analisi di un cristallo biassico è più perfetta quando la lamina del cristallo in esame è perpendicolare alla bisettrice acuta o quasi, poichè in tal caso compariscono nel campo del conoscopio o del microscopio le tracce degli assi ottici (**68**), le curve isocromatiche sono simmetriche e così ancora le isogire. Anche lamine perpendicolari o quasi alla bisettrice ottusa possono essere utilizzate a questo scopo, purchè l'angolo ottuso degli assi ottici non sia molto grande.

Talvolta possono entrare le tracce dei due assi ottici nel campo del microscopio, interponendo un liquido denso fra la lamina del cristallo e la prima lente piano-convessa dell'obbiettivo (*obbiettivo ad immersione*).

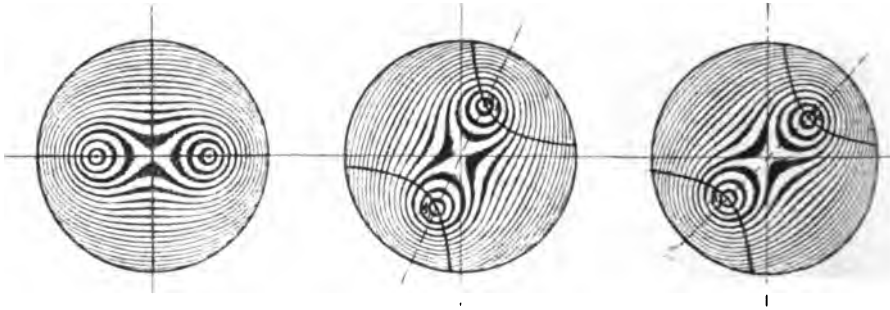


Fig. 513 *a*. Fig. 513 *b*. Fig. 513 *c*.

Nelle figure 513 *a*, *b*, *c* è dimostrato il fenomeno ottico in un conoscopio o microscopio polarizzatore quando la lamina del cristallo a due assi ottici è tagliata perpendicolarmente a una delle due bisettrici acuta od ottusa del cristallo. Il piano degli assi ottici è naturalmente parallelo alla retta che congiunge le due uscite degli assi ottici; se esso è parallelo a una direzione principale dei Nicol il fenomeno ottico è rappresentato dalla fig. 513 *a* con isogire principali formanti una croce parallela rispettivamente alle direzioni principali dei Nicol; se il piano degli assi ottici è a 45° con i Nicol il fenomeno è rappresentato dalla fig. 513 *c* con le isogire principali iperboliche aventi per assintoti le direzioni di polarizzazione dei Nicol. Girando la lamina per rispetto ai Nicol la figura in luce convergente va gradatamente da quella della fig. 513 *a* a quelle delle fig. 513 *b*, *c*, le isogire principali passando sempre per l'uscita degli assi ottici con gli assintoti sempre paralleli alle direzioni di polarizzazione dei Nicol. Se in luogo della lamina girano i due Nicol contemporaneamente, le isogire principali girano intorno all'uscita degli assi ottici, che rimangono fermi. Il segmento $A_1 A_2$, fig. 513 *b*, *c*, che è compreso

fra le uscite degli assi ottici, si chiama *apertura degli assi ottici*, la quale può essere utilizzata per la determinazione dell'angolo degli assi ottici in un polarizzatore tarato (**68**).

67. CARATTERE OTTICO DEI CRISTALLI BIASSICI. — Si è definito essere un cristallo biassico (**51**) otticamente positivo quando la bisettrice acuta è positiva, ossia la direzione che divide per metà l'angolo acuto degli assi ottici nell'elissoide indicatore contiene l'indice di rifrazione massimo $\alpha > \gamma$: il cristallo biassico è negativo se la bisettrice acuta è γ (posto $\gamma < \alpha$).

Per la determinazione del carattere ottico nei cristalli biassici non è necessario ricorrere a luce convergente, purchè sia noto il

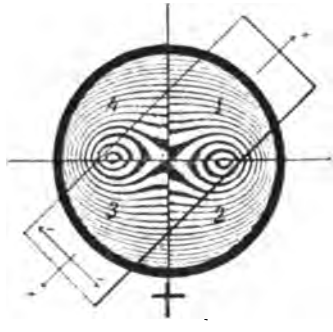


Fig. 514.

piano degli assi ottici, e la direzione della bisettrice acuta. Infatti la bisettrice acuta è α (+) o γ (—), la direzione perpendicolare ad essa è β. Se quindi questa risulta in una lamina maggiore di γ, il cristallo è negativo, viceversa se risulta minore il cristallo è positivo. Adottando luce convergente ecco come si procede. La lamina sia perpendicolare alla bisettrice acuta; la figura che ne risulta nel conoscopio è quella rappresentata nella fig. 513 *a* se il piano degli assi ottici è parallelo a una direzione di polarizzazione dei Nicol. Si sovrapponga una lamina campione in posizione di 45° (**62**). Con ciò le linee isocromatiche saranno mutate, perchè il ritardo ottico sarà modificato in tutte le direzioni. In due quadranti, 1° e 3°, come nella fig. 514 le curve isocromatiche saranno allargate, nei quadranti intermedi 2° e 4° le curve isocromatiche saranno più ristrette se il cristallo è positivo e la lamina-campione ha le direzioni principali positiva e negativa come nella fig. 514, vale a dire, nei quadranti ove capita la direzione positiva della lamina-campione le curve isocromatiche

saranno più ristrette, viceversa nei quadranti ove capita la direzione negativa della lamina-campione, le curve isocromatiche saranno più allargate, precisamente come nei cristalli uniassici, fig. 512, 3 (**65**). Il fenomeno si inverte naturalmente se il cristallo è negativo.

68. ANGOLO DEGLI ASSI OTTICI. — La determinazione dell'angolo degli assi ottici presuppone un apparecchio, mediante il quale sia possibile avere la diretta visione dei due assi ottici insieme, ovvero portare successivamente l'uno e l'altro in una direzione determinata.

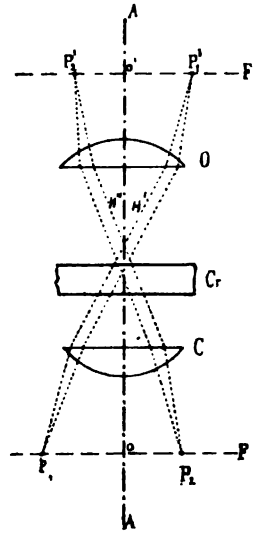


Fig. 515.

La misura si riduce alla massima semplicità se la lamina del cristallo è tagliata perpendicolarmente al piano degli assi ottici.

La determinazione può essere fatta in tre modi:

1° La lamina del cristallo tagliata perpendicolarmente al piano degli assi ottici è inserita in un conoscopio, nel cui campo apparisce l'uscita degli assi ottici ove è misurabile l'*apertura* (**66**) fig. 513 *b*, *c*. Sia *C* una serie di lenti dell'apparecchio polarizzatore, determinanti il condensatore, fig. 515 e fig. 469, il cui piano focale sia *F*; *O* le lenti dell'obbiettivo ed oculare, il cui piano focale sia *F'*. I raggi provenienti da un qualsiasi punto P_1 del piano focale attraversano paralleli la lamina cristallina *Cr*, raggiungono il sistema di lenti *O* e concorrono emergenti nel punto P'_1 del piano focale *F'*. Se i raggi di luce attra-

versanti la lamina Cr sono paralleli a un asse ottico, l'uscita di questo apparirà in P'_1. Il segmento $o'\,P'_1$ tra l'asse dell'apparecchio e l'uscita dell'asse ottico sarà proporzionale al seno dell'angolo fra l'asse ottico e l'asse AA dell'apparecchio, supposto quest'angolo H' misurato nel mezzo in cui si trova la lamina e il cui indice di rifrazione è n. Avremo senz'altro

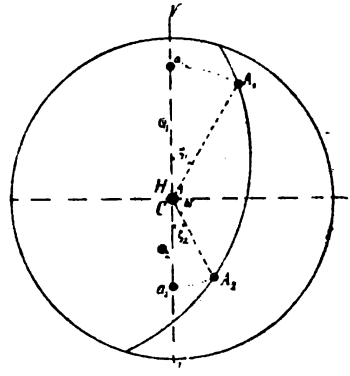


Fig. 516.

$$\text{sen } H' = \frac{k}{n}.\ o'\,P'_1$$

essendo k una costante dell'apparecchio.

Essendo poi β l'indice medio del cristallo si avrà inoltre

$$\text{sen } V' = \frac{k}{\beta}.\ o'\,P'_1$$

Sia il secondo asse ottico tale che i raggi provenienti da P_2 del piano focale F attraversino la lamina parallelamente ad esso e concorrenti in P'_2. Detto $o'\,P'_2$ il segmento compreso fra l'uscita del secondo asse ottico e l'asse $A\,A$ dell'apparecchio si avrà analogamente

$$\text{sen } H'' = \frac{k}{n}.\ o'\,P'_2 \quad \text{e} \quad \text{sen } V'' = \frac{k}{\beta}.\ o'\,P'_2;$$

onde l'angolo degli assi ottici $2\,V$ sarà

$$2\,V = V' + V''$$

essendone $P'_2\,P'_1$ l'apertura. Si misura k con cristalli noti.

2° Dati α, β, γ indici principali di rifrazione, si ha (**50**)

$$\text{tag } V = \frac{\gamma}{\alpha}\sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}} = \sqrt{\frac{\alpha - \beta}{\beta - \gamma}} \qquad 40\text{ bis}),\ 42\text{ bis})$$

La seconda espressione di tag V è approssimata ma sufficente in molti casi.

3° Questo metodo consiste nella misura diretta. L'apparecchio a ciò destinato ha due assi di rotazione. Può essere utilizzato a questo proposito un goniometro a due assi, mediante i quali una direzione del cristallo può essere portata in una direzione che è l'asse del microscopio. La luce proveniente dal collimatore deve essere polarizzata, e il Nicol collegato col microscopio è incrociato col primo. Supponiamo che A_1 e A_2 siano i poli degli assi ottici, fig. 516; con una rotazione intorno all'asse verticale VV del goniometro, l'asse ottico A_1 viene portato in a_1. L'angolo ζ_1 a ciò necessario sarà letto nel rispettivo cerchio orizzontale. Indi con una rotazione di φ_1 attorno all'asse orizzontale HH il polo a_1 verrà in C. Altrettanto si farà con il polo A_2 del secondo asse ottico, e si avranno i due angoli φ_2 ζ_2. Allora sarà noto anche l'angolo $\omega = 180 - (\varphi_1 + \varphi_2)$ e così pure l'angolo degli assi ottici $2V' = A_1 A_2$, ossia

$$\cos 2V' = \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 + \operatorname{sen}\varphi_1 \operatorname{sen}\varphi_2 \cos\omega. \qquad 65)$$

Se la lamina è tagliata perpendicolarmente al piano degli assi ottici, basteranno le rotazioni φ_1 e φ_2 intorno ad un solo asse, e quindi si presterà a tal fine il goniometro a un asse. L'angolo $2V'$ è misurato naturalmente nel mezzo in cui trovasi la lamina, vuoto, aria o liquido denso, il cui indice di rifrazione è n. E allora l'angolo vero degli assi ottici $2V$, dato $2V'$, sarà

$$\operatorname{sen} 2V = \operatorname{sen} 2V' \cdot \frac{n}{\beta} \qquad 66)$$

essendo β l'indice medio del cristallo. Se il mezzo in cui trovasi il cristallo ha l'indice β, sarà senz'altro $2V = 2V'$. Se il mezzo in cui trovasi il cristallo ha l'indice β, si potrà prescindere da una lamina a facce parallele, bastando in tal caso un frammentino qualsiasi di esso.

69. DETERMINAZIONE DELLA DISPERSIONE. — La dispersione nei cristalli biassici può essere trisimmetrica, monosimmetrica o asimmetrica (**56**) (**57**) secondo che il cristallo è del sistema trimetrico, monoclino o triclino. La dispersione trisimmetrica è conosciuta anche semplicemente come dispersione degli assi ottici, perchè infatti solo le grandezze di α, β, γ dello spettro variano, non le direzioni principali ottiche. Le tre dispersioni sono riconoscibili nel conoscopio, fig. 469, ove la lamina del cristallo a facce parallele sia tagliata normalmente alla bisettrice acuta od ottusa, purchè le tracce

(uscite) degli assi ottici siano nel campo visivo dell'apparecchio polarizzatore, il che si ottiene o semplicemente con il condensatore e con l'obbiettivo ordinario, o con l'obbiettivo ad immersione. Le fig. 517, 518, 519, 520, 521, 522 e 523 rappresentano appunto il fenomeno in luce convergente composta, ora col piano degli assi ottici parallelo ad una direzione principale dei Nicol ora col piano a 45°. La dispersione totale si effettua nella dispersione dei colori di interferenza. La fig. 517 rappresenta la dispersione trisimmetrica di un cristallo trimetrico; ciò si scorge nelle tracce degli assi ottici ove i colori sono dispersi tanto nel piano degli assi ottici quanto nel piano ad esso normale. Esempi: l'aragonite, la baritina, la cerussite, la celestina ecc.

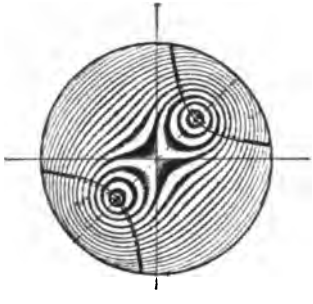


Fig. 517.

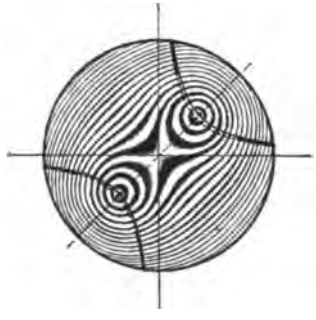


Fig. 518.

La dispersione monosimmetrica è rappresentata nelle figure 518-521. Infatti questa dispersione si presenta sotto due aspetti fondamentali. Essendo una sola direzione ottica comune per tutti i colori dello spettro, essa può essere o β, cioè la normale al piano degli assi ottici, ovvero una bisettrice, e qui si suole fare distinzione e con ragione se la bisettrice è ottusa o acuta. La fig. 518 rappresenta il primo caso, cioè quando è comune β; la *dispersione* prende il nome di *inclinata* come è tipica nel gesso. La dispersione è ristretta nel piano degli assi ottici, e la simmetria dei colori è per rispetto a questo piano, il quale è o piano di simmetria del cristallo o normale all'asse di simmetria.

La dispersione orizzontale è rappresentata nella fig. 519. Il piano degli assi ottici è disperso per i diversi colori dello spettro; la simmetria dei colori di polarizzazione è per rispetto al piano normale del piano degli assi ottici. La bisettrice ottusa è comune e quindi è asse di simmetria ottica. L'osservazione deve essere fatta tenendo la lamina con le direzioni principali parallelamente alle direzioni principali dei Nicol. Esempio: Adularia.

Le fig. 520 e 521 rappresentano la *dispersione girata*, essendo comune per tutti i colori dello spettro la bisettrice acuta, ed essendo la lamina stessa tagliata perpendicolarmente a questa. Nella fig. 520 è rappresentata questa dispersione quando le direzioni principali della lamina sono parallele a quelle dei Nicol. Nella fig. 521 questa dispersione è rappresentata quando la lamina è a 45°. In ambidue le

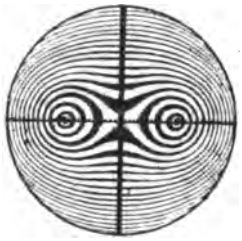


Fig. 519.

rappresentazioni apparisce chiara la dispersione dei colori simmetricamente per rispetto al centro delle figure. Esempio: Borace.

Le fig. 522 e 523 rappresentano la *dispersione asimmetrica* come è in tutti i cristalli triclini. In vicinanza delle tracce degli assi ottici la dispersione dei colori di polarizzazione è assolutamente asimme-

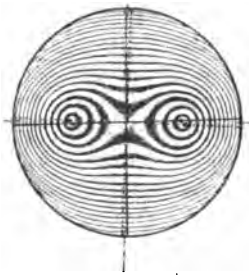


Fig. 520.

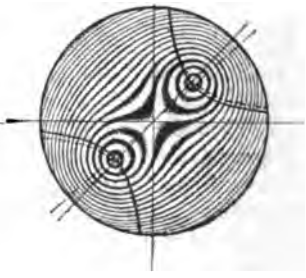


Fig. 521.

trica tanto per rispetto al centro quanto per rispetto alle direzioni principali. Esempio: Oligoclasio.

In tutti i casi in cui hanno luogo queste quattro caratteristiche dispersioni, è bene far notare il valore approssimativo e complessivo dell'angolo degli assi ottici almeno per i due colori estremi dello spettro il rosso (ρ) e il violetto (v). Se l'angolo degli assi ottici per il rosso è maggiore che per il violetto si indicherà semplicemente $\rho > v$; nel caso opposto $\rho < v$. E sarà in ogni singolo caso facile riconoscere

dalla dispersione dei colori di polarizzazione se ha luogo $\rho \gtrless v$. Infatti se i colori di polarizzazione intorno alle tracce degli assi ottici prospettanti il verde sono più vicini al centro, è segno evidente che il rosso vi è estinto, ed allora $\rho < v$; se all'opposto il verde è più lontano dal centro che il giallo, segno è che $\rho > v$.

Si noti che la dispersione può essere così piccola che l'occhio non sia in grado di percepirla. A causa di questo, si porta sulla lamina in esame, o una bilamina di Bravais, fig. 508 *a*, o una bilamina di Cal-

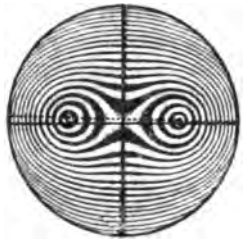


Fig. 522.

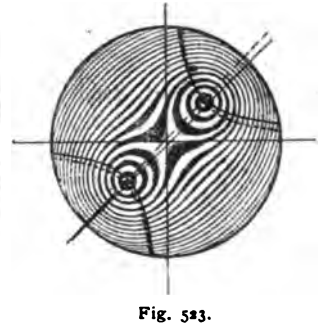


Fig. 523.

deron, fig. 508 *b*, o in generale una lamina di geminato, fig. 402, con la linea di simmetria parallela o perpendicolare al piano degli assi ottici della lamina in esame, e si noterà la variazione dei colori di polarizzazione intorno alle tracce degli assi ottici.

f) *Cristalli attivi trasparenti.*

70. OSSERVAZIONI NEL QUARZO. POTERE ROTATORIO. — Arago osservò che una lamina di quarzo a facce parallele tagliata perpendicolarmente all'asse ottico, intercalata in un ortoscopio, attraversata da luce bianca parallela all'asse, non si oscura come altri cristalli uniassici, ma presenta una tinta, che cambia successivamente col girare di uno dei Nicol per rispetto all'altro. Una siffatta lamina lascia passare la luce omogenea, mentre lamine di altri cristalli uniassici, perpendicolari all'asse, come la calcite, si oscurano completamente; inoltre detta luce diminuisce d'intensità quando uno dei Nicol giri per rispetto all'altro, finchè si annulla quando uno di essi abbia girato di un certo angolo ρ ovvero $180 + \rho$. La luce proveniente da un Nicol ed emergente dalla lamina di quarzo è polarizzata linearmente, ma non più nello stesso piano del polarizzatore, bensì in un

piano, che con quello fa l'angolo ρ ovvero $180 + \rho$. Corpi che presentano tale fenomeno come il quarzo hanno il *potere rotatorio* o sono *otticamente attivi*, o attivi semplicemente.

Arago dimostrò che l'angolo di cui ruota il piano di polarizzazione dipende dalla lunghezza d'onda λ, ossia varia con il colore della luce omogenea; e perciò quando la lamina è attraversata da luce bianca, i diversi colori si indeboliscono diversamente, ed insieme generano una tinta compresa nei colori di interferenza di Newton.

Biot dimostrò che l'angolo di rotazione del piano di polarizzazione è proporzionale allo spessore della lamina; onde si definisce: *il potere rotatorio è l'angolo di quanto ruota il piano di polarizzazione per lo spessore di* 1 *mm della lamina*. Egli dimostrò ancora che il potere rotatorio ρ cresce rapidamente con la lunghezza d'onda λ, anzi credette di stabilire la legge, che prende il suo nome

$$\rho = \frac{k}{\lambda^2} \qquad 67)$$

essendo k una costante. Biot osservò ancora che alcuni cristalli di quarzo girano a destra (cioè nel senso dell'indice di un orologio) il piano di polarizzazione e sono perciò *destrogiri*, altri a sinistra e sono *levogiri*, avendo gli uni e gli altri lo stesso potere rotatorio per la stessa lunghezza d'onda. Herschel poi osservò una coincidenza di alcune forme cristallografiche con il senso di attività. Nel quarzo destrogiro le facce trapezoedriche $x\,\{\bar{4}12\}$ e $s\,\{41\bar{2}\}$ fig. 163, sono a destra di chi guarda una faccia del romboedro fondamentale; nel quarzo levogiro le dette facce $x_1\,\{\bar{4}21\}$ e $s_1\,\{4\bar{2}1\}$ fig. 164, sono a sinistra. Le due figure del quarzo destrogiro e levogiro sono, non solo per le forme trapezoedriche, ma per tutta la loro simmetria e struttura, come oggetto e immagine speculare, come mano destra e mano sinistra, ossia sono *enantiomorfe*.

Biot osservò inoltre che l'attività ottica non è limitata ai cristalli, come il quarzo, ma si presenta anche in sostanze amorfe, solide, liquide e soluzioni (p. es. nell'olio di trementina): Mentre *il potere rotatorio del quarzo è massimo nella direzione dell'asse ottico, è nullo nelle direzioni normali* (direzioni equatoriali); nei corpi amorfi è lo stesso in tutte le direzioni. In certi liquidi organici osservati da Biot il potere rotatorio è molto minore che nel quarzo, sicchè per essere notato richiede spessori considerevoli, centimetri o anche decimetri.

Marbach (1854) osservò l'attività ottica in certi cristalli monometrici, $Na\,Cl\,O_3$, $Na\,Br\,O_3$, $Na\,UO_2\,(C_2\,H_3\,O_2)$, $Na_3\,Sb\,S_4 + 9$ aq.; in tali cristalli il potere rotatorio è lo stesso per tutte le direzioni come nelle sostanze amorfe.

71. DETERMINAZIONE DEL POTERE ROTATORIO. — Gli apparecchi usati per questa determinazione si dicono *polarimetri*. La determinazione dal punto di vista teorico è semplicissima, si tratta in fine di misurare l'angolo di quanto si deve ruotare uno dei Nicol per rispetto all'altro nell'ortoscopio per ottenere l'oscurità impiegando luce omogenea. Ma praticamente essa è resa difficile stante due fonti di errore, in primo luogo perchè l'occhio non è senz'altro in grado di stimare l'oscurità completa, ed in secondo luogo perchè per la lettura di piccolissimi angoli si richiedono cerchi graduati grandi, per la costruzione dei quali il polarimetro sarebbe molto costoso. Soleil ha cercato di evitare le due fonti di errore con due accessori che portano il suo nome. Il primo di essi è il *biquarzo*. Esso consiste di due lamine di quarzo *A* e *B*, fig. 524,

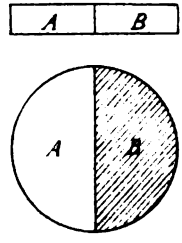


Fig. 524.

destrogira l'una, levogira l'altra, di eguale spessore, tagliate perpendicolarmente all'asse ottico, accostate insieme. Per la costruzione di questa lamina si può adoperare un quarzo geminato come nella fig. 368 e 369 consistente di due quarzi destrogiro e levogiro associati insieme con l'asse ottico comune.

Se i due Nicol sono perfettamente incrociati nell'ortoscopio, il biquarzo intercalato fra essi presenta, nelle due metà, la stessa tinta, che è il colore sensibile, se lo spessore delle due lamine è di 3,75 mm.; ma se uno dei Nicol è portato di un piccolissimo angolo fuori della sua posizione di 90° (Nicol incrociati) per rispetto all'altro, il colore sensibile si volgerà verso il violetto in una delle due lamine (p. es. nel quarzo levogiro) e verso il rosso porpora nell'altra, sicchè per una piccolissima deviazione dalla posizione incrociata dei Nicol, l'occhio avvertirà subito un sensibilissimo distacco nelle due tinte. Ragione questa per cui è adoperato il biquarzo di Soleil per correggere la posizione dei Nicol in un ortoscopio. Ancora più sensibile è il biquarzo di Bertrand consistente di quattro quadranti di quarzo destrogiro *A* e levogiro *B* alternati, fig. 525.

Il secondo accessorio è il *comparatore Soleil* consistente di due biette di quarzo B_1 e B_2, fig. 526, tagliate perpendicolarmente all'asse ottico del quarzo o destrogiro o levogiro. Due biette così sovrapposte girano il piano di polarizzazione di un angolo proporzionale al loro spessore complessivo; e poichè col comando di una vite micrometrica V lo spessore si può variare a piacere, così si può variare a piacere l'an-

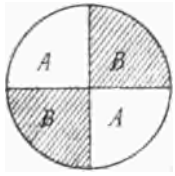


Fig. 525.

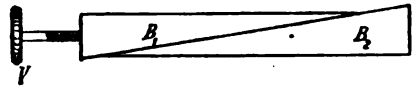


Fig. 526.

golo di rotazione. Ma più che il comparatore di Soleil sarebbe efficace e pratico un comparatore a biette di quarzo destrogiro e levogiro, poichè con un piccolo movimento della vite micrometrica, si avrebbe rotazione nulla, destrogira o levogira a piacere. Ecco ora schematicamente il polarimetro di Soleil, fig. 527.

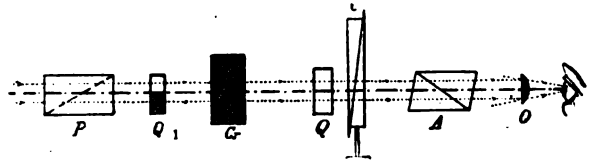


Fig. 527.

P è il polarizzatore incrociato per rispetto all'analizzatore A, Q_1 è il biquarzo di Soleil o di Bertrand a tinta sensibile, Cr è la lamina o il preparato in esame, Q è un quarzo destrogiro, C il comparatore levogiro. Soppressa la sostanza in esame Cr, la tinta sensibile del biquarzo Q_1 apparirà e il limite dei due quarzi sarà invisibile se lo spessore del quarzo Q sarà eguale a quello del comparatore C, e quindi la vite micrometrica di C segnerà lo zero. Con l'intercalazione della sostanza Cr attiva, il piano di polarizzazione dei raggi emergenti sarà girato, e il biquarzo Q_1 entrerà in funzione con due tinte diverse di sopra e di sotto della tinta sensibile. Questa reazione luminosa del biquarzo potrà scomparire aumentando o diminuendo lo spessore del comparatore. Se la sostanza Cr è destrogira, la vite micrometrica del comparatore accennerà un aumento, e viceversa una diminuzione. La vite micrometrica stessa bene tarata indicherà di quanto la sostanza

Cr destrogira o levogira è attiva. Se il comparatore è a due biette di quarzo destrogiro e levogiro la lamina di quarzo *Q* può essere soppressa, perchè il comparatore stesso può divenire destrogiro o levogiro, girando opportunamente la vite micrometrica.

La lamina di *Calderon* (vedi anche fig. 508 *b*) consiste di due lamine di calcite *Cl*, fig. 528, tagliate secondo i piani di sfaldatura. Queste due lamine sono incollate insieme, con le direzioni principali facenti un piccolissimo angolo. Il polarizzatore a *penombra* consiste della detta bilamina, che funziona appunto da indice; essa si trova intercalata fra la sostanza in esame *Cr* (ruotabile sul piattello *pp*) e il Nicol analizzatore, fig. 528.

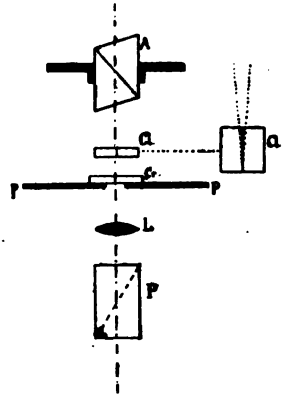


Fig. 528.

Ma più che la lamina di Calderon è sensibile una lamina di un geminato, p. es. di Albite, fig. 402, la quale in una posizione intermedia fra i Nicol incrociati apparisce come unica. Appena il piano di polarizzazione gira di un piccolissimo angolo, la lamina di Albite fa risaltare la linea di divisione dei gemini con una sensibilità grandissima. Essa deve essere inserita nel crocifilo dell'oculare.

Una lamina di *Savart* consiste di due lamine di un cristallo uniassico (generalmente di quarzo) tagliato a 45° con l'asse ottico e sovrapposte in guisa che le loro direzioni principali si incrociano. La fig. 529 rappresenta un comune cristallo di quarzo da cui si sono ricavate due lamine a facce parallele facenti con l'asse *AA* l'angolo di 45°. Nella fig. 530 le due lamine sono sovrapposte con direzioni principali incrociate. Se luce incidente polarizzata rettilinea attraversa la lamina di Savart indi l'analizzatore, ed è raccolta nel cannocchiale aggiustato per l'infinito, genera una serie di linee di eguale

ritardo se la luce è omogenea, e linee isocromatiche se la luce è bianca, ma questo fenomeno è solo allora possibile, se le direzioni

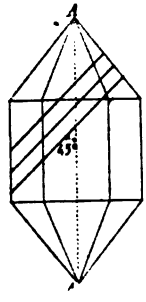


Fig. 529.

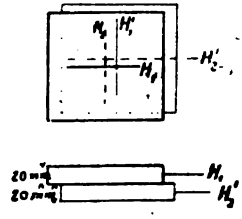


Fig. 530.

principali della lamina di Savart sono a 45° con le direzioni incrociate dei Nicol. Se all'incontro anche l'analizzatore fa l'angolo di 45° con il polarizzatore, le linee di eguale ritardo spariscono com-

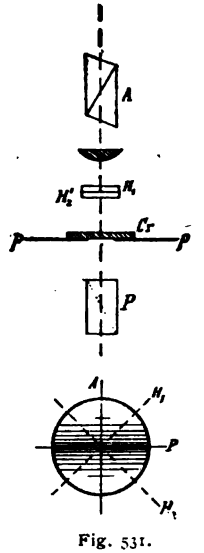


Fig. 531.

pletamente. Questa è la posizione dello zero. Appena l'analizzatore si allontana da questa posizione le linee di eguale ritardo riappariscono e acquistano la massima nitidezza. Su questo principio si basa il polarimetro di Savart e così ancora quello di Wild, fig. 531, ove *A*

e P sono l'analizzatore e il polarizzatore, Cr la lamina in esame, H_1 H'_2 la lamina di Savart. Posto a zero il polariscopio, ed inserita la lamina in esame, le linee di eguale ritardo o isocromatiche appariscono se la lamina Cr è otticamente attiva; ma esse spariscono di nuovo, girando il Nicol analizzatore, e precisamente di quanto il piano di polarizzazione è stato girato per parte della sostanza attiva.

72. DISPERSIONE ROTATORIA. — Misure della massima precisione eseguite specialmente da Soret e Sarasin hanno fatto conoscere il potere rotatorio del quarzo per le varie e principali linee di Fraunhofer dall'ultrarosso all'ultravioletto, ove le lunghezze d'onda sono ben note. Si chiama appunto *dispersione rotatoria*, il potere rotatorio variabile col variare della lunghezza d'onda. Dalle dette misure è risultato che la legge di Biot

$$\rho = \frac{k}{\lambda^2} \qquad 67)$$

non è esattamente osservata; o meglio che essa è abbastanza bene osservata dai raggi visibili, e con sensibili differenze per luce ultrarossa e per luce ultravioletta. In sostanza l'espressione che dà il potere rotatorio ρ in funzione della lunghezza d'onda λ, è la seguente:

$$\rho = \frac{k}{\lambda^2} + \frac{k_1}{\lambda^4} + \frac{k_2}{\lambda^6} + \frac{k_3}{\lambda^8} + \ldots. \qquad 68)$$

essendo k, k_1, k_2, k_3 costanti. La tabella della pagina seguente dà le esperienze di Sarasin e il prodotto $\rho\,\lambda^2$, per il quarzo.

Linee di Fraunhofer	Lunghezza d'onda λ in μ (nel vuoto)	Potere rotatorio del quarzo ρ	Prodotto $\rho\lambda^2$
	2.900	0°.58	4.88
	2.140	1.60	7.33
	1.770	2.28	7.14
	1.450	3.43	7.20
	1.080	6.18	7.21
A	0.7594	12.668	7.31
B	0.6867	15.746	7 40
C	0.6563	17.314	7.44
D_1	0.5896	21.686	7.55
D_2	0.5890	21.727	7.54
E	0.5270	27.543	7.66
F	0.4861	32.773	7.54
G	0.4308	42.604	7.92
H	0.3968	51.193	8.04
K	0.3934	52.155	8.09
L	0.3821	55.625	8.10
M	0.3727	58.894	8.12
N	0.3581	64.459	8.25
O	0.3441	70.587	8.40
P	0.3361	74.571	8.43
Q	0.3281	78.579	8.49
R	0.3180	84.972	8.58
Cd_{26}	0.2144	235.972	10.86

Stante questa dispersione inversamente proporzionale a λ^2, una lamina tagliata perpendicolarmente all'asse ottico dimostrerà nell'ortoscopio, data luce bianca incidente, successivamente varie tinte di interferenza nell'ordine dei colori di Newton secondo che la lamina è destrorsa o sinistrorsa, girando a destra o a sinistra l'analizzatore. Sia una lamina di quarzo dello spessore di 3.75 mm. Il potere rotatorio dà per questa grossezza i seguenti angoli di rotazione per le linee di Fraunhofer:

A	47°.5 e 180 + 47.5 =	227°.5
B	59.0	239.0
C	64.9	244.9
D	81.4	261.4
E	103.3	283.3
F	122.9	302.9
G	160.8	340.8
H	192.	12.0

come è rappresentato nella fig. 532. Per Nicol incrociati saranno indeboliti tutti i raggi da *G* ad *H* e in parte estinti, onde nella tinta di interferenza predomineranno i raggi da *A* ad *F*, e la tinta composta sarà perciò in vicinanza dell'aranciato. Quindi girando l'analizzatore a destra, essendo destrorsa la lamina, esso si avvicinerà alla linea *A*, i cui raggi saranno estinti, e la tinta di interferenza apparirà gialla, poi successivamente verde, indaco, celeste, violetto e poi di nuovo

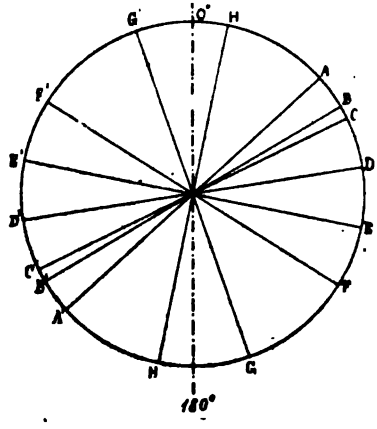


Fig. 532.

rossa, aranciata ecc. a misura che l'analizzatore compie mezza circonferenza. Se la lamina è levogira la successione delle tinte sarà nello stesso ordine se l'analizzatore girerà a sinistra. Con questo criterio sarà sempre possibile in ogni singolo caso rendersi conto se l'attività ottica di una sostanza è destrorsa o sinistrorsa.

73. FENOMENI IN LUCE TRASMESSA CONVERGENTE NEL QUARZO. — Il potere rotatorio varia con la direzione; è massimo nell'asse ottico, minimo nelle direzioni ad esso perpendicolari. Particolarmente nel quarzo il potere rotatorio diminuisce rapidamente col crescere dell'angolo coll'asse ottico da 0° a 90°, tanto che a 15° è quasi nullo. Per direzioni fuori di quest'angolo il potere rotatorio è inapprezzabile. Così se la lamina è perpendicolare all'asse ottico, introdotta nel conoscopio a luce convergente, i cerchi concentrici di eguale ritardo se la luce è omogenea, o i cerchi isocromatici se la luce incidente è bianca, non incominciano nel centro della figura ma col cerchio corrispondente a 15°. Nel campo circolare di 15° la tinta è unica ed eguale a quella che si genera in luce parallela omogenea o bianca, fig. 533. Anche le isogire fanno capo al cerchio corrispondente a 15°.

Un fenomeno interessante si ottiene in luce convergente, quando una lamina di quarzo destrogiro o levogiro sia sovrapposta ad una lamina di quarzo rispettivamente levogiro o destrogiro di eguale spessore. Se la luce è parallela il campo è oscuro nell'ortoscopio, ma se è convergente l'oscurità è limitata nel centro; da questo partono

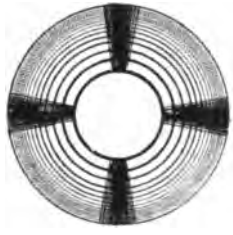


Fig. 533.

Fig. 534.

Fig. 535.

due doppie spirali, fig. 534 e 535, destrorse o sinistrorse. La spirale è destrorsa, fig. 535, se il quarzo vicino al polarizzatore è destrorso; essa è sinistrorsa se viceversa il quarzo vicino al polarizzatore è sinistrorso, fig. 534.

Queste spirali di Airy si possono ottenere artificialmente. Airy infatti ottenne analogo fenomeno sovrapponendo una lamina di

Fig. 536.

Fig. 537.

mica a ¼ d'onda (per il giallo) sul polarizzatore; con che la luce polarizzata rettilinea si trasforma in luce polarizzata circolare. Una lamina di quarzo inserita fra i Nicol presenta allora in luce convergente una spirale analoga a quelle di Airy. Se il quarzo è destrorso la spirale è sinistrorsa, fig. 536, viceversa è destrorsa, fig. 537, se il quarzo è sinistro. Naturalmente la lamina ¼ d'onda è a 45° con i Nicol. Il fenomeno si inverte se la lamina ¼ d'onda si trovi inserita fra quarzo e Nicol analizzatore.

Airy spiegò questi fenomeni nel modo seguente. Nelle direzioni

vicinissime all'asse ottico del quarzo, si trasmettono in ogni istante due onde polarizzate elittiche opposte. L'asse maggiore dell'elisse dell'onda più veloce si trova nella sezione principale, quello dell'elisse dell'altra onda più lenta si trova perpendicolare ad essa. Il rapporto dei semiassi delle due elissi è lo stesso. Se aumenta l'inclinazione della normale all'onda verso l'asse di isotropia, le due elissi si allungano fino al limite di rette, e la luce apparisce allora polarizzata rettilinea. Il cammino ottico di due onde aventi la stessa posizione è lo stesso come quello relativo ai cristalli uniassici ordinari, aumentato di una quantità, che è indipendente dalla direzione e circa proporzionale al quadrato della lunghezza d'onda. Reusch e Sohncke hanno dimostrato che si possono ottenere i fenomeni del quarzo in luce convergente sostituendo il quarzo da una pila di fogliettine di mica girate ciascuna rispetto alla precedente di 120°.

74. ESEMPI DI SOSTANZE CRISTALLIZZATE MONOMETRICHE E UNIASSICHE. — Marbach scoperse nel 1854 cristalli del sistema monometrico otticamente attivi, e constatò che l'attività ottica di queste sostanze è la stessa per tutte le direzioni, dove che il quarzo ha il potere rotatorio massimo nell'asse ottico, e nullo nelle direzioni ad esso normali. Le seguenti sostanze sono attive:

SISTEMA MONOMETRICO.

32ª *Classe tetraedrica.*

Clorato sodico	$NaClO_3$	$\rho = 3°.16$	(Na)
Bromato sodico	$NaBrO_3$	2.17	»
Acetato doppio di Uranio e sodio	$(Na\,UO_2)\,(C_2H_3O_2)_3$	1°.48	»
Solfoantimoniato sodico	$Na_3Sb\,S_4 + 9\,aq$	2.67	(D)

SISTEMA TRIGONALE.

11ª *Classe trapezoedrica.*

Quarzo	$Si\,O_2$	$\rho = 15°.746$	(rosso)
Cinnabro	$Hg\,S$	325.	»
Iposolfito potassico	$K_2S_2O_6$	8.38	(Na)
» piombico	$Pb\,S_2O_6 + 4\,aq$	5.53	»
» stronzico	$Sr\,S_2O_6 + 4\,aq$	3.39	»

Iposolfito calcico	$Ca\,S_2\,O_6 + 4\,aq$	2.1	(verde)
Racemato di Rubidio	$Rb_2\,C_4\,H_4\,O_6$	10.2	(Na)
» di Cesio	$Ce_2\,C_4\,H_4\,O_6$	14.19	»
Benzile	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$	24.8	»
Canfora di lauro	$C_{10}\,H_{16}\,O$	0.65	»
Canfora matica	$C_{12}\,H_{20}\,O$	2.07	»

13ª *Classe piramidale-trigonale.*

Perjodato sodico $NaJO_4 + 3\,aq$ $\rho = 23°.3$ (Na)

SISTEMA DIMETRICO.

15ª *Classe trapezoedrica.*

Carbonato di guanidina	$(C\,N_3\,H_4)_2.H_2\,CO_3$	$\rho = 14°.58$	(Na)
Solfato di stricnina	$C_{21}\,H_{24}\,N_2\,O_4\,(SO_4)_2 + 13\,aq$	13.25	»
Solfato di etilendiamina	$C_2\,H_4\,(NO_3)_2\,H_2\,SO_4$	15.5	»
Diacetilfenolftaleina	$C_{20}\,H_{12}\,O_4\,(C_2\,H_3\,O)_2$	19.7	»
Melato acido di zinco		3.02	»

SISTEMA ESAGONALE.

25ª *Classe piramidale-esagonale.*

Solfato potassico-litinico $K\,Li\,SO_4$ $\rho = 3°.44$ (Na)

22ª *Classe trapezoedrica.*

Acetato antimonico-cinconico $\rho = 9°.79$ (Na)

I cristalli di queste classi hanno carattere *enantiomorfo*, vale a dire i cristalli destrogiri non sono che immagini speculari dei cristalli levogiri per simmetria, struttura. Ma non tutti i cristalli a carattere enantiomorfo sono anche otticamente attivi, forse anche perchè il potere rotatorio loro è così piccolo che praticamente non è misurabile per quanto sensibili siano i polarizzatori.

75. POTERE ROTATORIO DI CRISTALLI BIASSICI. — Già Mac Cullagh (1837) suppose che vi fossero cristalli biassici otticamente at-

tivi. Ma Pocklington (1901) lo dimostrò sperimentalmente, e cioè nei cristalli di zucchero di canna e nel racemato doppio di K e Na (Sale di Seignette) $C_4 H_4 O_6 . Na K + 4$ aq. Egli osservò il potere rotatorio nella direzione degli assi ottici, $\rho = -1°.2$ per il sale di Seignette; $\rho = +2°.2$ in un asse, $\rho = -6°.4$ nell'altro per lo zucchero di canna. Dufet (1904) osservò e misurò il potere rotatorio in tutta una serie di cristalli biassici, quali nel sale di Seignette ammoniacale, $C_4 O_6 H_4 . Na NH_4 + 4$ aq, nel solfato di magnesio $Mg SO_4 + 7$ aq (epsomite), fig. 105, pag. 87, nel fosfato monosodico $Na H_2 PO_4 + 2$ aq ecc. Eccone i risultati:

SISTEMA TRIMETRICO.

8ª *Classe bisfenoidale.*

Epsomite	$Mg SO_4 + 7aq$	$\rho = +2°.6$
Fosfato sodico	$Na H_2 PO_4 + 2$ aq	$+4.45$
d-metile-α-glucosite		-4.4
Sale di Seignette amm.	$Na NH_4 . C_4 H_4 O_6 + 4$ aq	$+1.55$

È da osservarsi qui che il *d*-metile-α-glucosite è levogiro allo stato cristallino, è destrogiro in soluzione. Il sale di Seignette ammoniacale è destrogiro nello stato cristallino, levogiro in soluzione.

SISTEMA MONOCLINO.

5ª *Classe sfenoidale.*

Acido uvico o racemico	$(C_4 H_4 O_6) H_2$	$\rho = +11°.4$
Ramnina	$C_5 H_3 (CH_3) O_5$	$\rho_1 = +12°.9$ $\rho_2 = +5°.4$

76. APPENDICE. POTERE ROTATORIO DI SOSTANZE AMORFE. — Sostanze allo stato di soluzione e amorfe in genere ammettono potere rotatorio. L'attività di alcune di esse si conserva anche allo stato gasoso. *Secondo Pasteur le sostanze attive amorfe cristallizzano col carattere enantiomorfo*, e solamente sostanze di tale carattere possono essere attive. La massima parte delle sostanze attive allo stato amorfo non sono attive allo stato cristallino. Fra le ultime sono lo zucchero di canna, il sale di Seignette, il racemato di rubidio, il racemato di cesio, il solfato di stricnina, il racemato antimonico di cinconina, il melato zincico, la canfora matica.

Nemmeno le sostanze attive allo stato cristallino conservano tutte l'attività ottica allo stato di soluzione o allo stato liquido; esempi il quarzo, il cinnabro, il solfato di magnesio ecc. L'esperienza non ne ha rilevato traccia.

Le Bel e van't Hoff spiegarono l'attività ottica con la presenza di un *atomo di carbonio asimmetrico nella molecola;* nondimeno vi sono sostanze aventi questa struttura senza l'attività ottica. Paternò fu veramente il precursore di queste scoperte.

Come il carbonio anche l'azoto, lo zolfo e gli elementi tetravalenti e pentavalenti dei gruppi IV, V e VI nel sistema di Mendelejeff generano strutture molecolari asimmetriche nello spazio otticamente attive.

Mentre riesce conveniente di assumere come potere rotatorio nei cristalli l'angolo di rotazione del piano di polarizzazione per uno spessore del cristallo di 1 mm., è invece opportuno di riferire il potere rotatorio per le soluzioni a una colonna di 1 dm. Sia ρ l'angolo di rotazione per lo spessore di 1 dm., d la densità della soluzione, σ il rapporto fra il soluto e la soluzione, il potere rotatorio è

$$[\rho] = \frac{\rho}{d.\sigma} \qquad 69)$$

essendo

$$\rho_m = \frac{M}{100}\,[\rho] \qquad 70)$$

il potere rotatorio molecolare, detto M il peso molecolare.

Nei liquidi il potere rotatorio specifico è

$$[\rho] = \frac{M}{d}\,\rho, \qquad 71)$$

ρ essendo ancora l'angolo di rotazione del piano di polarizzazione per una colonna di liquido alta 1 dm.

g) Assorbimento ed emissione.

77. TRASFORMAZIONE DELL'ENERGIA RAGGIANTE. COLORE PER TRASPARENZA. — Quando un flusso di energia raggiante cade sulla superfice di un corpo (cristallo o no), una parte di esso è *riflessa*, un'altra penetra nel corpo; quest'ultima è in parte *assorbita* trasformandosi in altra energia, e in parte è *trasmessa*. La prima sia r, la seconda a, la terza t. Supposto 1 l'intensità dell'energia totale incidente, l'osservazione suddetta si esprime nell'eguaglianza

$$1 = r + a - t. \qquad 72)$$

r, a, t sono funzioni della sostanza, dello stato e del periodo T o lunghezza λ; a e t dipendono naturalmente ancora dallo strato attraversato dal flusso raggiante.

Due casi tipici estremi si distinguono:

1° a piccolissimo, t grande } il corpo è *trasparente* o *diafano* per i raggi considerati.

2° a grande, t piccolissimo } il corpo è opaco per i detti raggi.

Fra gli estremi diafano e opaco vi sono graduazioni, che praticamente si esprimono con i termini: *traslucido*, *pellucido* secondo la grossezza del corpo osservato.

Nel secondo estremo si ha $r = 1 - a$, che ha luogo in particolare nei metalli e in molti solfuri metallici ed in generale in tutti i corpi fortemente assorbenti e di spessore considerevole. Si chiama a potere assorbente della superfice del corpo. A rigore però l'assorbimento non si produce sulla superfice ma incomincia in uno strato vicinissimo; infatti tutti i corpi in istrati sottilissimi sono trasparenti, ancora quelli che sembrano opachi. Le foglie sottilissime d'oro sono trasparenti per il verde, quelle di rame per il verde-azzurro, quelle di argento per i raggi ultravioletti, quelle di litio per i bruno-rosso-cupo ecc.

L'assorbimento che i corpi esercitano su ciascuna delle radiazioni componenti la luce bianca, produce il fenomeno della *colorazione dei corpi per trasparenza*. Varî cristalli come il quarzo, la calcite, il salgemma, la silvina ecc. sono trasparenti per tutti i colori; essi non sono colorati e si dicono *acroici*. I cristalli del monometrico sono in trasparenza in tutte le direzioni dello stesso colore, come i corpi amorfi. I cristalli otticamente anisotropi, cioè i cristalli non monometrici sono in trasparenza di colorazione diversa non solo secondo la direzione in generale onde sono osservati, ma ancora secondo il piano di polarizzazione; perciò i cristalli colorati si distinguono in *monocroici* e *policroici;* i primi come la fluorite, il granato, lo spinello, gli allumi ecc., i secondi come la tormalina, la cordierite, la biotite, l'anfibolo, il berillo, il diasporo ecc. La colorazione per trasparenza risulta naturalmente dalle radiazioni trasmesse, ed è dipendente dallo spessore del corpo, p. es. l'allume di cromo in soluzione va dal verde al rosso secondo lo spessore e la concentrazione.

Ma anche per un altro verso si distinguono i cristalli colorati per trasparenza; gli uni sono *idiocromatici* se la colorazione loro è

propria della sostanza come i sali di cromo, di rame, di nichelio ecc.; gli altri sono *allocromatici* poichè il loro colore dipende da sostanze in essi incluse, sospese, disciolte o diluite, p. es. l'ametista è violacea, lo zaffiro è celeste, lo smeraldo è verde, il topazio è giallo, celeste e anche rosso.

78. RELAZIONE FRA ASSORBIMENTO ED EMISSIONE. — Il rapporto fra il potere emissivo e quello assorbente dell'energia raggiante è lo stesso per tutti i corpi alla stessa temperatura e per la stessa lunghezza d'onda λ. Da questa legge di Kirchhoff emerge che solo i corpi assorbenti possono emettere energia luminosa per alzamento di temperatura. Inoltre segue che nei cristalli policroici quella energia luminosa emessa predominerà, il cui vettore corrisponderà a quella che in luce trasmessa è maggiormente assorbita, onde segue che *luce emessa dai cristalli è in generale polarizzata parzialmente.* Per es. una lamina di tormalina tagliata parallelamente all'asse ottico, riscaldata al rosso, rimane policroica; infatti una spirale di platino incandescente osservata attraverso la lamina di tormalina e il Nicol analizzatore apparisce diversamente intensa, più intensa se polarizzato nel piano, in cui essa appariva più oscura a luce riflessa, e meno se polarizzata nel piano normale ad esso.

79. COLORE PER RIFLESSIONE; LUCENTEZZA. — La luce riflessa dipende, nella sua intensità, dalla lunghezza d'onda, dalla superfice riflettente, dalle superfice più profonde, ed è sempre polarizzata (**58**). Per la qual cosa luce bianca incidente dà luce riflessa molto diversa per intensità e colorazione. Dalla relazione $a = 1 - r - t$, pag. 288, risulta che il potere riflettente r è tanto maggiore quanto minore è quello assorbente a. Se la quantità assorbita è grandissima già nei primi strati della superfice riflettente, l'*assorbimento è metallico*. Ed è sperimentalmente noto che i corpi dotati di assorbimento metallico, pirite, calcopirite, antimonite, magnetite, ematite ecc. per una lunghezza d'onda, sono dotati anche di *riflessione metallica* per la stessa onda, ossia riflettono la massima parte dell'energia incidente. I cristalli dotati di *colorazione superficiale*, che perciò riflettono in diverso grado i raggi della luce bianca, come l'oro, l'argento, il rame, il cinnabro, la pirite, l'antimonite, l'ematite, l'azzurrite, la malachite ecc., in lamine sottili riflettono luce complementare di quella che essi trasmettono.

Fra i diversi cristalli che si distinguono per il loro colore superficiale, si sogliono fare due importanti distinzioni. I cristalli monometrici riflettono in tutte le facce in egual grado e con lo stesso colore e si dicono *monocroici;* i cristalli non monometrici ossia otticamente

anisotropi sono in generale *policroici*, vale a dire riflettono con diverso colore la luce bianca sulle singole facce e nelle diverse direzioni. Nei cristalli policroici l'assorbimento varia su una stessa faccia col variare del piano di incidenza, ha un massimo e un minimo nei due piani principali ottici della superfice riflettente. Questa nozione agevola lo studio ottico dei cristalli opachi o fortemente assorbenti, poichè il metodo per luce trasmessa non è in essi applicabile.

Anche nei cristalli come già nei corpi amorfi è bene fare distinzione fra *riflessione regolare* (*speculare*) e *riflessione diffusa* (*diffusione*), la prima avendo luogo su superfice terse, la seconda su superfice appannate. Nel primo caso la quantità riflessa dipende dall'angolo di incidenza, ed in ogni caso è funzione della lunghezza d'onda. Con la corrosione meccanica, chimica o chimico-fisica (**37**) si ottengono superfice a riflessione diffusa. Ma è bene notare che la differenza fra riflessione regolare e diffusa è più quantitativa che qualitativa, poichè le figure di corrosione (**37**) che generano la scabrosità di una faccia possono impedire la diffusione regolare secondo la lunghezza d'onda dell'energia raggiante. Una lamina metallica p. es. appannata è diffusiva per le onde luminose e speculare per le onde elettriche.

I cristalli perfettamente diafani riflettono la stessa luce, che essi trasmettono; perciò essi, ridotti in polvere sono bianchi, come è bianca la luce, che li illumina.

I cristalli a colorazione superficiale si distinguono in *idiocromatici* cioè di colore proprio alla sostanza di cui sono costituiti, e in *allocromatici* cioè di colore dovuto ad inclusioni. Il salgemma (Na Cl) è spesse volte colorato in rosso stante le inclusioni di ematite in finissima polvere, in celeste a causa di inclusioni idrocarburiche; il quarzo è colorato in verde per inclusioni di clorite; la blenda in giallo o bruno per inclusioni di Fe S. Per inclusioni o diluizioni l'ametista è violacea, lo zaffiro azzurro, il rubino rosso, il salgemma bleu, violaceo, verde.

Il colore apparente della luce riflessa è talvolta indipendente dal colore delle inclusioni, se la grandezza di queste è paragonabile alla lunghezza d'onda della luce incidente; un cristallo così dotato ha tutto il carattere dei *mezzi torbidi*. Questi ultimi in trasparenza sono limpidi, ma per riflessione sono torbidi, ossia emettono luce diffusa ed appariscono di un colore bianchiccio, tendente al verde celeste pallido, più propriamente *glauco*. Onde questo fenomeno nei cristalli ha preso il nome generico di *glaucheggiamento*, che si osserva in moltissime adularie del Gottardo, in vari feldispati triclini, di cui è costituita la *pietra lunare*, gemma pregevolissima dell' Isola di Ceylon. Anche l'opale glaucheggia più che non opalizzi; talune zeoliti glaucheggiano e non opalizzano. Il *labradorizzare* di taluni feldispati basici

non è diverso dal fenomeno dei mezzi molto torbidi, e così pure il *gatteggiamento* a mezzi diversamente torbidi; nomi codesti esprimenti modalità varie di uno stesso fenomeno.

L'*iridescenza* all'incontro si presenta in tutti i cristalli senza inclusioni, ma specialmente in quelli facili alla sfaldatura, frattura, accrescimento lamellare ecc. ove i vuoti o lamelle sottili d'aria generano i colori di Newton somiglianti a quelli dell'iride.

Con la riflessione e propriamente anche con l'assorbimento è connesso il fenomeno della *lucentezza* cristallina. Si suole distinguere nei cristalli le seguenti lucentezze:

1° *lucentezza metallica* come quella che avviene sulle superfice terse dei metalli; esempi: pirite, galena, marcasite, antimonite, tetraedrite, bournonite ecc. Certi cristalli molto assorbenti come il diallaggio, la mica, l'augite, l'ornoblenda, l'ipersteno ecc. hanno *lucentezza quasi metallica*;

2° *lucentezza adamantina*, come si osserva sul diamante, sulla blenda, sulla cerussite, sull'anglesite ecc., cristalli a forte rifrangenza;

3° *lucentezza vitrea*, quella comune al vetro. Esempi: il quarzo, la baritina, la calcite ecc.

La lucentezza può inoltre dipendere dalle inclusioni aderenti alla superfice del cristallo, o dalla struttura di accrescimento.

La *lucentezza sericea* dipende dalla diffrazione della luce ed è propria della struttura fibrosa, così nel gesso, nella malachite, nell'amianto, nel quarzo ecc.

La *lucentezza grassa* dipende dalla diffrazione in due direzioni ed è propria della struttura reticolata, come nel quarzo, nel solfo ecc.

La *lucentezza madreperlacea* dipende dalla iridescenza ed è dovuta a struttura lamellare, come è costruita appunto la madreperla. Così si osserva spesso nel talco, nella moscovite (specialmente se compressa) nel gesso ecc.

80. TRACCIA. — La riflessione diffusa si ottiene tanto sopra superfice appannate quanto sul cristallo ridotto in frantumi. La polvere del cristallo presenta infinite facce, dove la luce in parte è assorbita e in parte riflessa generando nell'insieme la vera colorazione della sostanza indipendentemente dalle inclusioni. Da questo fenomeno nasce una pratica di diagnosi. Per ottenere la polvere del cristallo in esame, lo si fa strisciare sopra una superfice dura rugosa, come la porcellana ricotta non verniciata. Su tale superfice si ferma la polvere del cristallo in *striscia*, *traccia* o *rasura*.

81. ASTERISMO, FIGURE LUMINOSE. — Con la riflessione e la

rifrazione nei cristalli è in rapporto il fenomeno dell'*asterismo* ossia delle figure luminose stellari. La causa di questo fenomeno sono le inclusioni di maggiore rifrangenza del cristallo stesso includente, inclusioni regolari o regolarmente orientate, sui cui spigoli la luce si divide e interferisce e genera appunto l'asterismo. Di regola lo si osserva con un cannocchiale aggiustato per l'infinito. Nella fig. 538

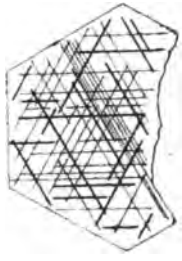


Fig. 538.

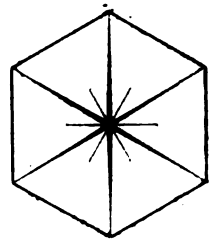


Fig. 539.

è rappresentato un cristallo di mica con inclusioni aghiformi di rutilo perpendicolari alle facce laterali della mica. L'asterismo che da queste inclusioni di rutilo deriva è figurato nella fig. 539.

Ma le figure luminose traggono origine non solo da inclusioni,

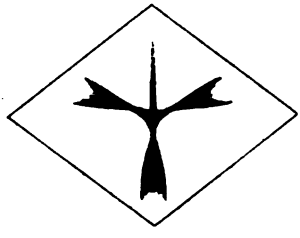


Fig. 540.

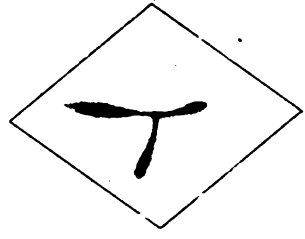


Fig. 541.

bensì in generale da striature finissime sulla superfice del cristallo, ossia da figure di corrosione naturali o artificiali. Esempi: Le figure di corrosione simmetriche della calcite sulla faccia (100) rappresentate nella fig. 448 generano figure luminose come quelle rappresentate nella fig. 540. Le figure di corrosione asimmetriche della dolomite sulla faccia (100) rappresentate nella fig. 449 generano le figure luminose asimmetriche della fig. 541. Si ottengono facilmente figure di corrosione sulle faccie {100} e {111} dell'allume. Con tali figure si ottengono le figure luminose interessanti rappresentate nella fig. 542 per la faccia (001) e nella fig. 543 per la faccia (111).

Da questi esempi emerge che le figure di corrosione si possono studiare con due metodi, o col microscopio osservando e misurando gli angoli, ricavando da ogni singola figura di corrosione le particolarità che possono interessare la simmetria e la struttura, ovvero

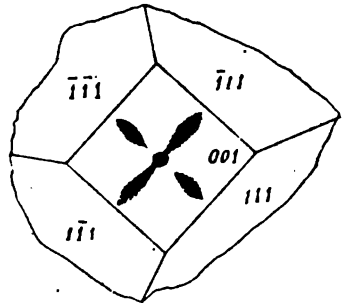


Fig. 542.

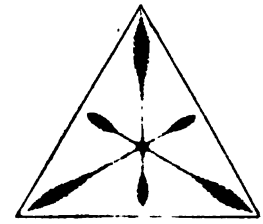


Fig. 543.

producendo le figure luminose con luce parallela. E da qui emerge ancora che il carattere fisico di una faccia (**15**) può essere individuato dalle figure di corrosione (**37**) e dalle figure luminose.

82. Policroismo. — Dato che l'assorbimento dei raggi luminosi varia con la lunghezza d'onda, i cristalli hanno per trasparenza una determinata colorazione in cui si trasforma la luce bianca illuminante. I cristalli acroici sono attraversati da luce bianca nella stessa proporzione in cui i singoli raggi si trovano nella luce bianca. L'assorbimento della luce nei corpi amorfi si compie in tutte le direzioni in modo eguale; così si comportano i cristalli del sistema monometrico.

Ma i cristalli degli altri 6 sistemi hanno la proprietà di assorbire la luce diversamente nelle varie direzioni e in modo diverso in una direzione secondo il piano di polarizzazione. Siffatti cristalli appariscono di più colori in trasparenza e in luce riflessa e si dicono *policroici*. Si può osservare anche ad occhio nudo le varie colorazioni di tormalina, guardando la luce bianca attraverso due lamine accostate di eguale spessore tagliate l'una parallelamente all'asse ottico, l'altra perpendicolarmente. Lo studio del policroismo per essere completo dovrebbe incominciare con lo studio dello spettro della luce emergente ed anche della luce incidente. D'ordinario si lascia all'occhio di valutare il policroismo nell'apparecchio polarizzatore sopprimendo uno dei Nicol. L'esame sul policroismo dei cristalli può estendersi tanto alla luce riflessa quanto alla luce trasmessa. Per cristalli opachi lo studio deve limitarsi a luce riflessa. Con questo mezzo si può dimostrare che la calcopirite è policroica mentre la pirite è monocroica.

Per lo studio del fenomeno del policroismo si prestano i minerali eminentemente policroici quali il berillo, la tormalina, la cordierite, il diasporo, la biotite, il pennino, l'ornoblenda ecc. Vi si presta un apparecchio speciale, detto *dicroscopio* da Haidinger, il quale consiste semplicemente di un romboedro di calcite tagliata secondo le sfaldature a guisa di parallelopipedo che viene introdotto in un tubo metallico. Ad una estremità di esso vi è una apertura quadrata, all'altra una lente con un forellino che fa da diaframma. Vista l'apertura quadrata attraverso il prisma di calcite, essa si sdoppia. Portata la lamina in esame *Cr*, fig. 544, nello sdoppiamento delle immagini i_1 e i_2, l'una presenterà la tinta per un piano di polarizzazione l'altra per il piano di polarizzazione ad esso perpendicolare. E poichè le due immagini i_1 e i_2 sono accostate, ne verrà che la differenza delle due tinte sarà molto marcata, e l'occhio ne valuterà il dicroismo.

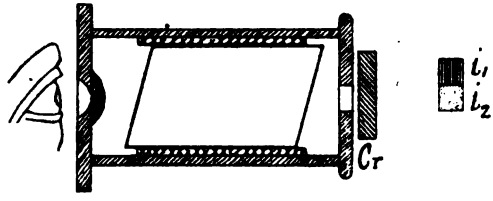


Fig. 544.

Lo studio del policroismo ha intanto condotto a questo risultato, che il colore per trasparenza dipende dall'orientazione del vettore luminoso, che risulta normale al piano di polarizzazione.

I cristalli policroici si distinguono in uniassici o *dicroici* e in biassici o *tricroici*.

Nei cristalli dicroici vi sono due direzioni principali l'una parallela all'asse ottico, l'altra perpendicolare ad esso; le colorazioni principali in questi cristalli sono pure due, secondo che il vettore è perpendicolare o parallelo all'asse, come nel berillo, nella tormalina ecc.

I cristalli biassici sono tricroici, hanno cioè tre direzioni principali di colorazione nelle tre direzioni principali ottiche ove cadono anche i tre vettori principali, con i quali si possono comporre le colorazioni in tutte le direzioni. Il diasporo $HAlO_2$ e la cordierite $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ si prestano molto bene per lo studio del policroismo. Si consideri il diasporo colorato e si tolga da esso tre lamine a facce parallele, perpendicolari rispettivamente a x, y, z. La lamina (001) perpendicolare a z ha due colorazioni, *viola* e *giallo*, secondo che il piano di polarizzazione sia perpendicolare a x o a y. La lamina (010) perpendicolare a y ha pure due colorazioni, *viola* e *azzurro*, secondo

che il piano di polarizzazione è perpendicolare a x o a z. Infine la lamina (100) perpendicolare a x ha due colorazioni, *giallo* e *azzurro*, secondo che il piano di polarizzazione è normale a y o a z. Le due lamine (001) e (010) hanno dunque un colore comune cioè il viola; esse hanno comune il vettore x. Così è determinato che nella direzione x vibra il vettore viola. Analogamente le due lamine (010) e (100) hanno comune l'azzurro ed il vettore z, ed è perciò determinato che nella direzione z vibra il vettore azzurro. Finalmente le due lamine (001) e (100) hanno comune il giallo ed il vettore y, onde il vettore giallo vibra nella direzione y, fig. 545.

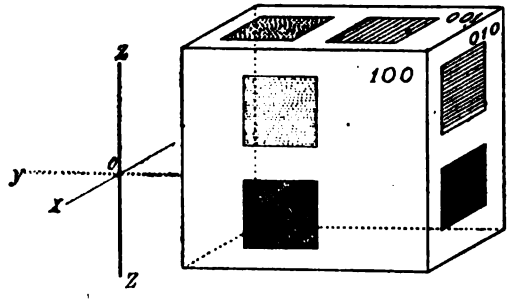


Fig. 545.

La conseguenza che si trae da queste osservazioni è che il vettore luminoso nei cristalli policroici è perpendicolare al piano di polarizzazione (**41**), pag. 216, fig. 457.

La tormalina, fig. 171, pag. 106, colorata è fortemente dicroica. Raggi perpendicolari all'asse ottico sono quasi totalmente assorbiti, quelli precisamente che sono polarizzati nel piano principale, cioè i raggi ordinari, e quasi nulla i raggi polarizzati nel piano perpendicolare al piano principale, cioè i raggi straordinari, di modo che una lamina di tormalina a facce parallele tagliata parallelamente all'asse ottico dà luce polarizzata, luce non dispersa. Due di siffatte lamine sovrapposte formano un apparecchio elementare polarizzatore che può sostituire in molti casi l'ortoscopio (**47**), pag. 226, a due Nicol; esso fu infatti adoperato in addietro sotto il nome di *pinzette di tormalina*, ove le lamine possono facilmente ruotare nel loro piano; e può ancora servire per le prime indagini dei cristalli. Nella fig. 546 le due lamine di tormalina sovrapposte sono in posizione parallela e lasciano passare la luce; nella fig. 547 le stesse lamine sono incrociate (**47**) e danno oscurità se fra esse è un corpo amorfo, aria, vetro, ossidiana ecc.; dànno un campo luminoso in generale, se in mezzo vi è una sostanza anisotropa (**62**).

Anche le tormaline acroiche o in apparenza acroiche sono leggermente dicroiche.

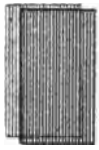


Fig. 546.

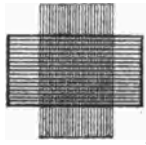


Fig. 547.

83. LUMINISCENZA. — L'energia luminosa può trasformarsi in altra energia luminosa. Avviene in tal caso emissione di luce, che prende il nome di *luminiscenza* o *dispersione interna* senza aumento di temperatura. La trasformazione si compie da una lunghezza d'onda λ (periodo T) in lunghezza d'onda λ' (periodo T'). La luminiscenza prende diversi aspetti e ha diverse azioni: è fotoluminiscenza o fosforescenza e fluorescenza, termoluminiscenza, triboluminiscenza, cristalloluminiscenza, è chimica, elettrica ecc. ecc.

La luminiscenza è sempre accompagnata da assorbimento. Questa legge fondamentale è conseguenza della conservazione dell'energia, poichè non si può avere emissione di energia senza sparizione di un'altra. Con questo principio si spiega perchè la luminiscenza è limitata alla superfice del corpo e a poca profondità superficiale. Infatti i raggi incidenti *induttori*, cioè capaci di trasformarsi in luminiscenti o *indotti*, sono assorbiti nei primi strati superficiali del corpo; quelli che lo attraversano non hanno più la stessa capacità, e la luminiscenza cessa.

Si fa differenza tra *fluorescenza* e *fosforescenza*, la prima essendo emissione di luce finchè il corpo è illuminato, la seconda ha luogo nell'oscuro, anche quando l'illuminazione è cessata.

Per osservare e riconoscere la luminiscenza in un cristallo, questo vien posto in una camera oscura, munita di un'apertura per l'osservazione e di una seconda a squadra con la prima, fig. 548, per l'illuminazione.

In generale per l'illuminazione si usa luce bianca, violetta ultravioletta, elettrica ecc.

Se il cristallo è luminiscente, esso emette luce in tutte le direzioni, ossia la diffonde. Veramente anche i mezzi torbidi (**79**) diffondono luce analoga ma sempre polarizzata nel piano contenente i raggi incidenti e diffusi, mentre la luminiscenza nei cristalli birifrangenti è sempre polarizzata in posizione costante e indipendente dal piano

Assorbimento integrale di sorgenti radianti secondo Melloni.

Sostanze	Lampada di Locatelli	Spirale di platino incandescente	Rame a 400°	Rame a 100°
Salgemma	92%	92%	92%	92%
Fluorite	78	69	42	33
Calcite	39	28	6	0
Quarzo	28	28	6	0
Ametista	21	9	2	0
Tormalina verde	18	16	3	0
Allume	9	2	0	0
Ghiaccio	6	0,5	0	0
Vetro	39	24	6	0

Oltre Na Cl, gli aloidi K Cl, Ag Cl, Na I, Na Br, KI, K Br ecc. ed anche ZnS sono diatermani. All'incontro gli allumi e il ghiaccio sono opachi o quasi per il calore.

85. DETERMINAZIONI DI COSTANTI OTTICHE IN LUCE RIFLESSA. — Per esaminare sostanze anisotrope opache o fortemente assorbenti, gli apparecchi polarizzatori non vi si prestano senza qualche modificazione. Dapprima è necessario sia applicata la lamina di Savart, pag. 279, per aumentarne la sensibilità (**71**); in secondo luogo è indispensabile che l'apparecchio sia munito di illuminazione laterale e di uno specchio per inviare luce incidente nell'obbiettivo e sul preparato in esame. Un siffatto apparecchio è rappresentato schematicamente nella fig. 549, con *C* il cannocchiale aggiustato per l'infinito, *N* il Nicol analizzatore, *S* la lamina di Savart, *PP* lo specchio, *O* l'obbiettivo, *M* la sostanza in esame avente superfice tersa. I raggi luminosi laterali si riflettono nello specchio *PP*, attraversano l'obbiettivo *O*, illuminano il preparato *M*, si polarizzano, sono assorbiti, ritornano per l'obbiettivo, attraversano la lastra *PP* indi la lamina di Savart, il Nicol analizzatore *N*, e finalmente in virtù del cannocchiale *C* si incontrano nell'occhio dell'osservatore.

Si dispone dapprima lo specchio *PP* perpendicolare all'asse dell'apparecchio. Indi girando il detto specchio si invia dei raggi luminosi omogenei sulla lastra metallica *M* che si colloca orizzontale in luogo del cristallo in esame. Le linee di Savart appariscono; ma spariscono appena lo specchio *PP* ritorna ad essere perpendicolare all'asse dell'istrumento. Quando si collochi una superfice del cristallo nel posto di *M*, le frange di Savart riappariscono; si gira il preparato

da 0° a 360° e le frange di Savart 4 volte nel giro completo spariranno e 4 volte acquisteranno la massima intensità. Con siffatto mezzo si distingueranno le sostanze anisotrope dalle sostanze isotrope, e

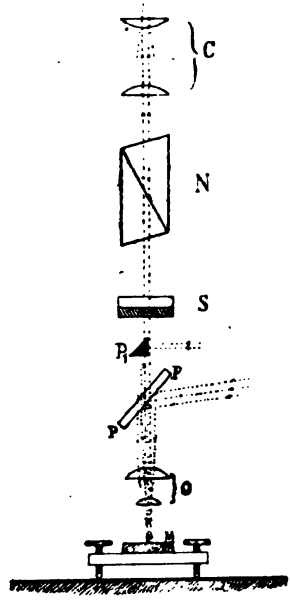


Fig. 549.

si determinerà sopra qualunque faccia del cristallo le direzioni principali ottiche, ossia le direzioni di polarizzazione. Col prisma a squadra P_1 si controlla il funzionamento dell'apparecchio.

LETTERATURA AL CAPITOLO VIII.

E. POCKELS, *Lehrbuch der Kristalloptik*. Leipzig, 1906.

R. PANEBIANCO, *Trattato di Mineralogia*, vol. II e III. Padova, 1899.

A. BATTELLI e P. CARDANI. *Trattato di fisica sperimentale*, vol. II. Milano, 1913.

L. DUPARC e FR. PEARCE, *Traité de techn. minér. et pétrogr.*, 1.ère partie: « Les méthodes optiques ». Leipzig, 1907.

L. FLETCHER, *The optical indicatrix and the transmission of light in crystals*. London, 1892.

P. DRUDE, *Précis d'optique*. Paris, 1912.

I. B. BIOT, *Traité de physique*, 1816. Paris.

A. RÒITI, *Elementi di fisica*, vol. III. Firenze, 1906.

O. D. CHWOLSON, *Traité de physique*, tome II, 4. Paris, 1909.

A. POTIER, *Journ. de phys*, 1891. 2. 10.

I. L. SORET e E. SARASIN, 1875-1882.

H. C. POCKLINGTON, 1901.

G. B. AIRY, *Cambrigde Phil. Trans.*, 1831.

I. KÖNIGSBERGER, *Ueber einen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung*. Centralblatt für Miner. etc. 1908, p. 565, 597; 1909, p. 245, 746.

Sulla dispersione vedi i lavori speciali di L. Brugnatelli (1898), F. Neumann (1835), V. v. Lang (1877), H. Dufet (1888), G. Quincke (1879), C. Viola (1899), ecc.

Sulla riflessione parziale e totale vedi i classici lavori di Fresnel, Brewster, Cauchy, F. Neumann, Green, Mac Cullagh, De Senarmont, Lamé, G. Kirchhoff, Potier, indi Kaemmerer (1904), Schwitring (1908), C. Viola (1899, 1902), A. Cornu (1901).

Sulla luminiscenza vedi i lavori di A. Pochettino (1904) con la bibliografia ivi riportata.

CAPITOLO IX

Proprietà magneto-elettro-termiche.

86. INDUZIONE MAGNETICA. — Un magnete genera nello spazio un campo magnetico, in ciascun punto del quale è data la forza in direzione, senso e grandezza. Per lo studio delle proprietà magnetiche di un cristallo, è bene disporre di un campo magnetico omogeneo, ove la forza è sempre eguale e della stessa direzione; come si ottiene facilmente con due poli magnetici N e S nel modo indicato nella fig. 550 *a*) e *b*), i quali terminano con facce piane ed estese;

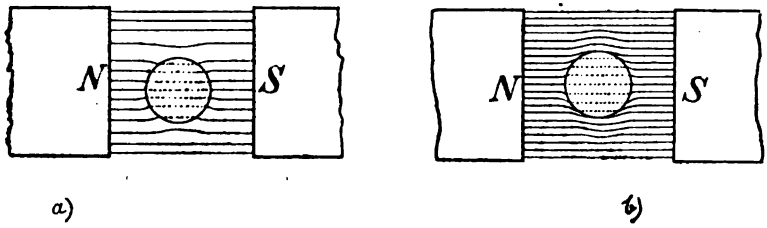


Fig. 550.

la forza magnetica è allora perpendicolare alle facce piane. In secondo luogo è bene dare al cristallo la forma sferica, affinchè l'induzione non sia influenzata dalla forma; infatti una sfera isotropa introdotta in un campo magnetico omogeneo si trova in qualsiasi posizione in equilibrio, e così ancora una sfera di cristallo monometrico.

Un corpo o un cristallo può portare in un campo magnetico due sorte di modificazioni secondo che esso sia *paramagnetico* o *diamagnetico*; nel primo caso condensa le linee di forza come nella fig. 550 *a*, nel secondo le dirada come nella fig. 550 *b*. Posto P l'in-

tensità del campo magnetico nel vuoto (od aria) ed M quella indotta nel corpo estraneo, per *permeabilità magnetica* è inteso il rapporto

$$\lambda = \frac{M}{P};$$

e si ha $\lambda > 1$ per i corpi paramagnetici,
$\lambda < 1$ per i corpi diamagnetici;

cosicchè i corpi paramagnetici sono più permeabili alla forza magnetica dei diamagnetici. Il ferro è paramagnetico, il cui coefficiente λ è molto grande, e si distingue fra i paramagnetici per essere ferromagnetico. Analogamente si comportano il nichelio e il cobalto. I cristalli sono paramagnetici o diamagnetici secondo che siano più o meno permeabili dell'aria alla forza magnetica.

La quantità $M - P = (\lambda - 1)\ P$ è il magnetismo che rimane o esce dal corpo in un campo magnetico, ed è proporzionale alla *suscettività magnetica* o alla *quantità di magnetizzazione*, cioè al valore di quanto l'intensità del campo aumenta o diminuisce con l'introduzione del corpo para- o dia-magnetico nel campo magnetico. Il *coefficiente di suscettività* o la *costante di magnetizzazione* è il rapporto

$$\frac{\lambda - 1}{4\pi} = \mu; \qquad 74)$$

e precisamente la suscettività è positiva, $\mu > 0$, nei paramagnetici,
negativa, $\mu < 0$, nei diamagnetici.

Si può dunque affermare che i diamagneti sono più o meno trasparenti per la quantità magnetizzante, i paramagneti più o meno assorbenti per la detta quantità.

Un paramagnete in forma di piolo sottile si dispone nel campo magnetico omogeneo nel senso della forza, un diamagnete normalmente ad essa.

La suscettività magnetica μ è la stessa per tutte le direzioni in un corpo isotropo o in un cristallo *monometrico*. Un cristallo dotato di asse di simmetria principale (*dimetrico*, *trigonale* ed *esagonale*) ha due posizioni di equilibrio in un campo magnetico omogeneo: sia il suo asse parallelo sia perpendicolare al campo. L'asse principale si chiama *asse di isotropia magnetica*. Una sfera di siffatti cristalli sospesa nella direzione dell'asse rimane in equilibrio indifferente in un campo omogeneo in qualsiasi posizione. Nella direzione dell'asse la costante di magnetizzazione sia μ_0; normalmente sia la costante principale μ_1. Sono *positivi* i cristalli con $\mu_0 > \mu_1$, *negativi* quelli con $\mu_0 < \mu_1$. In ogni altra direzione la suscettività magnetica μ è data dal vettore di un elissoide di rivoluzione avente per semiassi μ_0 e μ_1, fig. 551.

In conclusione i cristalli del sistema dimetrico, trigonale ed esagonale, liberi nel loro moto, ed in forma sferica, si dispongono in un campo omogeneo con il loro asse di isotropia nella direzione della forza tanto se sono paramagnetici e positivi, come la siderite, quanto se sono diamagnetici e negativi, come il bismuto, l'antimonio, l'arsenico, il ghiaccio, lo zircone ecc. Essi si dispongono col loro asse normalmente al campo se sono paramagnetici e negativi come la tormalina, il berillo, il diottasio ecc., ovvero se sono diamagnetici e positivi come la calcite, la dolomite, il nitrato sodico, la mimetisite, la wulfenite, ecc.

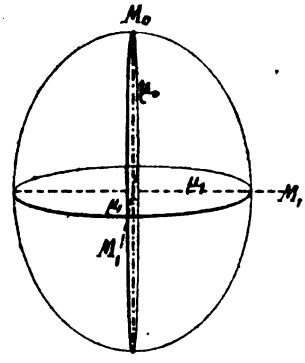


Fig. 551.

I cristalli appartenenti ai sistemi *trimetrico*, *monoclino* e *triclino* hanno tre direzioni principali e ortogonali fra loro M_1, M_2, M_3 secondo le quali essi possono rimanere in equilibrio in un campo magnetico omogeneo. Secondo queste tre direzioni le costanti di magnetizzazione principali siano rispettivamente μ_1, μ_2, μ_3 diseguali, anzi si designerà $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$. Le suscettività magnetiche principali nel campo P sono precisamente

$$I_1 = \mu_1 P, \quad I_2 = \mu_2 P, \quad I_3 = \mu_3 P.$$

In ogni altra direzione la suscettività magnetica è

$$I = \mu P,$$

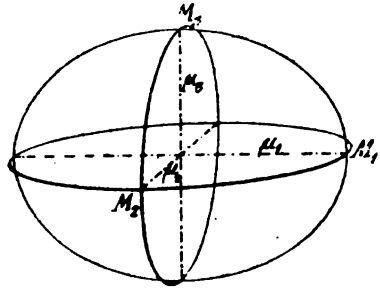


Fig. 552.

essendo μ il vettore di un elissoide, i cui semiassi sono μ_1, μ_2, μ_3, fig. 552.

I cristalli a tre costanti principali di magnetizzazione, ossia a tre assi, hanno due direzioni A_1 e A_2 nel piano $M_1 M_2$, perpendicolarmente alle quali il vettore di magnetizzazione è sempre lo stesso. Esse sono gli *assi magnetici* che fanno con M_1 lo stesso angolo acuto V, come con M_3 l'angolo ottuso $90\text{-}V$; perciò M_1 ed M_3 sono le *bisettrici magnetiche;* l'una è acuta che divide

per metà l'angolo acuto $2V$, l'altra è l'ottusa. Per consuetudine si suole dire *positivi* quei cristalli, la cui bisettrice acuta μ_1 è $>$ dell'ottusa μ_2. I cristalli sono *negativi* nel caso opposto. L'angolo V è calcolabile con la formola seguente (vedi formola 41):

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{\frac{1}{\mu_2^2} - \frac{1}{\mu_1^2}}{\frac{1}{\mu_3^2} - \frac{1}{\mu_2^2}}} \qquad 75)$$

L'equilibrio in un campo omogeneo è sempre raggiunto, purchè M_1, M_2 o M_3 cadano nella direzione della forza; ma l'equilibrio stabile richiede che M_1 o M_3 cada nella direzione del campo. Inoltre un disco di cristallo tagliato perpendicolarmente ad uno degli assi magnetici e sospeso nel centro in un campo magnetico omogeneo rimane in equilibrio indifferente. Nondimeno A_1 e A_2 non sono assi di isotropia magnetica.

I cristalli del trimetrico, monoclino e triclino si comportano tra loro nel campo magnetico in modo affatto diverso. Nei cristalli del trimetrico le costanti principali di magnetizzazione μ_1, μ_2, μ_3 cadono rispettivamente nelle zone ortogonali fondamentali del cristallo. Nei cristalli del monoclino una sola delle direzioni principali magnetiche coincide con la zona fondamentale del cristallo M_1, M_2 o M_3. Nei cristalli del triclino nessuna delle direzioni principali magnetiche cade necessariamente in una zona fondamentale. Questo fenomeno è conosciuto col nome di *dispersione magnetica direttiva*. Di più μ_1, μ_2, μ_3 variano in generale col variare del campo; ciò equivale alla *dispersione scalare*.

87. Polarizzazione dielettrica. — La polarizzazione dielettrica segue le stesse leggi della influenza magnetica.

Lo studio delle proprietà dielettriche nei cristalli si può fare convenientemente in un campo elettrico omogeneo, che con approssimazione si ottiene nello spazio fra due armature metalliche estese di un condensatore, ove la forza elettrica è normale alle armature ed è la stessa in tutti i punti. È noto che la capacità elettrica di un siffatto condensatore è proporzionale alla costante dielettrica del mezzo interposto fra le armature. Una sfera inclusa nel campo di un tale condensatore, fig. 553, assume lo stato di equilibrio nelle condizioni seguenti:

1° in qualsiasi posizione se la sfera è amorfa, ovvero se è cristallizzata nel *sistema monometrico;*

2° in una qualsiasi posizione se il corpo è dei sistemi *dimetrico,*

trigonale od *esagonale* e la sfera è sospesa in modo nel campo elettrico che il suo asse cada nel filo di sospensione ed è perpendicolare alle linee di forza. L'asse è *asse di isotropia dielettrica;*

3° in tre posizioni ortogonali se il corpo è del *trimetrico, monoclino* e *triclino.*

I cristalli a un asse di isotropia hanno la costante dielettrica nella direzione dell'asse ε_0 maggiore o minore di quella ε_1 nel piano perpendicolare all'asse (direzione equatoriale). La costante dielettrica in ogni altra direzione è data dal vettore di un elissoide di rivoluzione avente per semiassi ε_0 e ε_1 come nella fig. 551. Se $\varepsilon_0 > \varepsilon_1$ il cristallo è positivo, nel caso contrario, per $\varepsilon_0 < \varepsilon_1$, il cristallo è negativo.

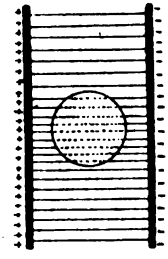


Fig. 553.

L'equilibrio stabile di un cristallo uniassico in forma di sfera in un campo dielettrico omogeneo è raggiunto, quando l'asse di isotropia è nella direzione del campo. Viceversa il cristallo negativo assume lo stato di equilibrio stabile con l'asse perpendicolare al campo.

Nei cristalli a tre direzioni principali dielettriche ortogonali, con tre costanti dielettriche principali ε_1, ε_2, ε_3, queste sono diseguali ossia $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$. Ogni costante dielettrica in una direzione qualsiasi è il vettore in quella direzione dell'elissoide avente per semiassi ε_1, ε_2, ε_3, come nella fig. 552. Un disco circolare levato da un cristallo del trimetrico, monoclino e triclino, sospeso nel centro ad un filo sottile verticale può assumere una posizione di equilibrio indifferente, se il disco è tagliato dal cristallo in un modo determinato. Due sono le posizioni del disco nel cristallo che soddisfano a queste condizioni. Le perpendicolari ad esse si dicono *assi dielettrici* del cristallo. Essi si trovano nel piano ε_1, ε_3, e il loro angolo è dimezzato da ε_1, ε_3, che si dicono *bisettrici acuta* e *ottusa.* I due assi dielettrici non sono assi di isotropia. Nei cristalli trimetrici le costanti principali dielettriche ε_1, ε_2, ε_3 si riferiscono a tre direzioni fondamentali del cristallo. Nei cristalli monoclini una sola delle costanti dielettriche principali ε_1, ε_2, ε_3 si riferisce a una determinata direzione fondamentale del cristallo. Nei cristalli del triclino nessuna delle 3 costanti principali dielettriche si può riferire a qualsiasi direzione fondamentale del cristallo.

Per questo riguardo le proprietà dielettriche sono analoghe a quelle magnetiche e ottiche; sempre esse determinano tre grandi gruppi di cristalli: monometrici, a un asse, a due assi; variabili questi ultimi in tre modi per rispetto alle direzioni fondamentali, con che si distinguono sempre i cristalli trimetrici, dai monoclini e dai triclini.

Per la determinazione delle costanti dielettriche si può far uso convenientemente di un condensatore ad armature piane, ove ha luogo un campo elettrico omogeneo.

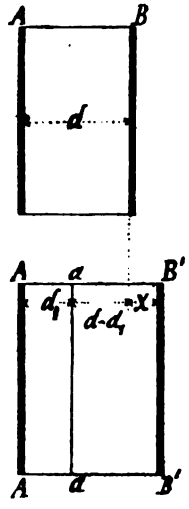


Fig. 554.

Siano A e B le armature, fig. 554, di un siffatto condensatore situate alla distanza d. Sia C la sua capacità e V la differenza di potenziale. Chiamando con K una costante, ε la costante dielettrica del mezzo interposto fra le due armature, potremo scrivere

$$C = K \frac{\varepsilon}{d} \qquad 76)$$

Indi si inserisca la lamina di un cristallo in esame $AA\,aa$ di spessore d_1 e di costante dielettrica ε_1 da determinarsi; con ciò la capacità del condensatore sarà diminuita, posto $\varepsilon_1 < \varepsilon$, il che sarà avvertito dall'aumento del potenziale. Per riportare lo stesso condensatore allo stesso potenziale e quindi alla stessa capacità si dovrà allontanare le due armature una rispetto all'altra. Sia x la grandezza di questo allontanamento, avremo la relazione

$$C = K \cdot \frac{\varepsilon}{d - d_1 + x} + K \frac{\varepsilon_1}{d_1}; \qquad 77)$$

ossia

$$\frac{\varepsilon}{d} = \frac{\varepsilon}{d - d_1 + x} + \frac{\varepsilon_1}{d_1}; \qquad 78)$$

dalla quale si ha semplicemente

$$\frac{\varepsilon}{d} \cdot \frac{x - d_1}{d - d_1 + x} = \frac{\varepsilon_1}{d_1}, \qquad 79)$$

che determina ε_1 in funzione di x e di d_1.

Un *metodo* praticissimo per determinare la costante dielettrica di un cristallo in una data direzione è quello dei *galleggianti*. Si inserisce fra le armature di un condensatore un liquido che abbia la stessa costante dielettrica del cristallo, sicchè tuffato il cristallo nel liquido o levatone, la capacità del condensatore non cambia. Sarà poi problema semplice ed esatto determinare la costante dielettrica del liquido. Adottando il metodo dei galleggianti si evita l'incomodo di preparare il cristallo in lamine a facce parallele, di cui debbasi mi-

surare lo spessore d_1; con ciò si eliminano le misure di d ed x, e il cristallo può essere assunto in qualsiasi dimensione e forma.

88. FERROMAGNETISMO. — Oltre i due gruppi di cristalli paramagnetici e diamagnetici capaci di modificare un campo magnetico vi sono sostanze cristallizzate che hanno la proprietà di generare un campo magnetico nel loro intorno. Tale è in primo luogo la magnetite Fe_3O_4, fig. 301-302. Essa attrae il ferro e ha tutte le proprietà di un magnete, vale a dire è *polare*. Anche la pirrotina Fe S ha le proprietà della magnetite ma in minor grado; così pure certe varietà di platino ricche di ferro sono magneto-polari. I più piccoli frantumi di un cristallo di magnetite sono piccoli magneti. Non è vero che la magnetite abbia due soli poli Nord e Sud; probabilmente la più forte magnetizzazione è concentrata nelle direzioni degli assi ternari.

89. CONDUTTIVITÀ ELETTRICA. — Sia dato un cristallo di conduttività metallica, quale la magnetite, la pirite ($Fe S_2$) ecc. In un punto di esso O come centro sia collocata una sorgente elettrica costante, da cui sgorghi un flusso elettrico in tutte le direzioni. Le superfice equipotenziali che ne risultano nel cristallo sono sfere se il cristallo è del monometrico come nei corpi conduttori amorfi; esse sono elissoidi di rivoluzione simili se il cristallo è del dimetrico, trigonale o esagonale, sono elissoidi a tre assi concentrici e fra loro simili se il cristallo è del trimetrico, monoclino o triclino. I semiassi degli elissoidi equipotenziali hanno valori proporzionali rispettivamente a $\sqrt{c_1}$, $\sqrt{c_2}$, $\sqrt{c_3}$, essendo $c_1 > c_2 > c_3$ i coefficienti principali di conduttività. Se l'elissoide equipotenziale è di rivoluzione, le conduttività principali sono due c_0 e c_1; c_0 nell'asse principale di simmetria, c_1 nel piano ad esso perpendicolare. L'asse è per conseguenza di isotropia elettrica.

Per conoscere la conduttività normale e la conduttività radiale, si intraprendono due esperimenti. In un caso si prepara una lamina del cristallo a facce parallele e di dimensioni tali che la sua grossezza sia trascurabile per rispetto alle altre due; il flusso elettrico che attraversa questa lastrina genera in essa superfice equipotenziali che sono piani paralleli alle facce estreme. La conduttività elettrica normale alla lamina è il quadrato del valore reciproco del vettore dell'elissoide avente come semiassi $\sqrt{\frac{1}{c_1}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_2}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_3}}$. Nel secondo esperimento si assume un filo di cristallo, tanto lungo che le altre due sue dimensioni siano trascurabili per rispetto alla lunghezza. La conduttività radiale cioè nella direzione di questo filo è il quadrato del vettore dell'elis-

soide avente per semiassi rispettivamente i valori $\sqrt{c_1}$, $\sqrt{c_2}$, $\sqrt{c_3}$. Questi principi sulla conduttività elettrica ricompaiono, come vedremo, nella conduttività termica. I reciproci delle conduttività sono le resistenze, $\omega_1 = \frac{1}{c_1}$, $\omega_2 = \frac{1}{c_2}$, $\omega_3 = \frac{1}{c_3}$.

È dimostrato in alcuni cristalli del monometrico che essi sono isotropi per la conduttività elettrica. Nella magnetite p. e. la resistenza lungo lo spigolo dell'esaedro è 0.5162 Ohm, lungo la diagonale 0.5169 Ohm a 40° C.

Dei cristalli appartenenti al sistema trigonale si conoscono le resistenze del bismuto, dell'ematite ecc.

La resistenza ω_0 parallela all'asse di isotropia e quella ω_1 perpendicolare ad esso per il bismuto sono nel rapporto

$$\omega_0 : \omega_1 = 1{,}6 : 1.$$

Per l'ematite si ha $\omega_0 = 83{,}2$ Ohm, $\omega_1 = 43{,}0$ Ohm a 0° C.

I cristalli conduttori specialmente i metalli sono anche termoelettrici. I metalli si possono ordinare in una serie tale, che ciascuno rispetto al precedente sia sempre positivo elettrico, ossia che la corrente fluisca sempre nel punto riscaldato dal 1° al 2°, dal 2° al 3° e così via. Perciò quanto più lontani si trovino i metalli nella serie e tanto maggiore è il loro potenziale. Così il bismuto e l'antimonio generano una forte corrente, che nel punto riscaldato va dal bismuto all'antimonio, sicchè il bismuto è negativo, e l'antimonio positivo. I solfuri e specialmente alcuni solfuri sono singolarmente termoelettrici. È da citarsi a questo riguardo la pirite $Fe S_2$. Due cristalli di pirite posti a contatto e nel luogo di contatto riscaldati, generano una corrente termoelettrica. Ma i due cristalli devono essere differenti come fanno vedere le due fig. 555 e 556. La forma più abituale

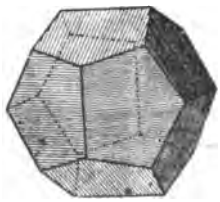


Fig. 555.

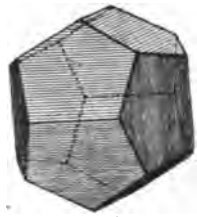


Fig. 556.

della pirite è il dodecaedro pentagonale, fig. 315 e 316 (il piritoedro) {210} e {120}. Ma queste forme non sono sempre fra loro paragonabili

a causa della loro striatura. La fig. 555 fa vedere la striatura sulle faccie del piritoedro perpendicolare alle rispettive zone dell'esaedro, la fig. 556 la fa vedere parallela rispettivamente agli spigoli dell'esaedro: i piritoedri della fig. 556 sono per lo più termoelettrici positivi, mentre quelli della fig. 555 sono negativi. Due di tali cristalli per struttura differenti in contatto generano con l'aumento della temperatura nel contatto una differenza di potenziale maggiore che quella che si genera fra bismuto e antimonio a parità di condizioni.

90. CONDUTTIVITÀ TERMICA. — Per comprendere elementarmente le proprietà termiche di un cristallo si immagini questo trovarsi a temperatura eguale in tutti i suoi punti; poscia in un punto O, come centro, vi sia immessa una sorgente calorifica costante, che irradi in tutte le direzioni. Ciò posto, in ogni punto si determinerà una temperatura stazionaria. Le isoterme, superfice di eguale temperatura, sono sfere nei corpi amorfi e cristalli monometrici; sono elissoidi di rivoluzione nei cristalli a un asse di simmetria principale, ossia dimetrici, trigonali ed esagonali con un asse di isotropia termica coincidente con l'asse di simmetria. Le isoterme sono elissoidi a tre assi, concentrici e simili fra loro, fig. 557, nei cristalli trimetrici,

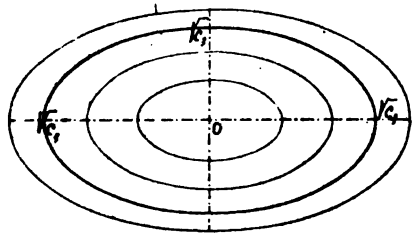


Fig. 557.

monoclini e triclini; i loro semiassi sono proporzionali rispettivamente a $\sqrt{c_1}$, $\sqrt{c_2}$, $\sqrt{c_3}$, essendo c_1, c_2, c_3 i *tre coefficienti di conduttività termica principali*.

Per conoscere le leggi che reggono la conduttività termica in un cristallo si possono fare le seguenti due esperienze. Si può in primo luogo misurare la conduttività perpendicolarmente a una lamina, e in secondo luogo nel senso di un bastoncino sottile. La conduttività normale è il quadrato del valore reciproco del vettore di un elissoide avente per semiassi $\sqrt{\frac{1}{c_1}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_2}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_3}}$. La conduttività radiale è il quadrato del vettore di un elissoide avente per semiassi $\sqrt{c_1}$, $\sqrt{c_2}$, $\sqrt{c_3}$.

Nella fig. 558 sono rappresentati i due elissoidi reciproci di conduttività, aventi il centro comune O e comuni gli assi. Uno di essi ha per semiassi $\sqrt{c_1}$, $\sqrt{c_2}$, $\sqrt{c_3}$, l'altro $\sqrt{\frac{1}{c_1}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_2}}$, $\sqrt{\frac{1}{c_3}}$. Nella direzione OS la conduttività è proporzionale a OS^2. Nella direzione normale ON la conduttività è $\left[\frac{1}{ON}\right]^2$.

Siano $x_1\ y_1\ z_1$ le coordinate del punto S, e $\xi_1\ \eta_1\ \zeta_1$ le coordinate del punto N; i due punti si dicono corrispondenti. Le relazioni fra le coordinate $x_1\ y_1\ z_1$ e $\xi_1\ \eta_1\ \zeta_1$ sono le seguenti:

$$\xi_1 = \frac{1}{c_1} x_1\,, \qquad \eta_1 = \frac{1}{c_2} y_1\,, \qquad \zeta_1 = \frac{1}{c_3} z_1\,. \tag{80}$$

E altri due punti corrispondenti $x_2,\ y_2,\ z_2,\ \xi_2,\ \eta_2,\ \zeta_2$ danno le stesse relazioni sicchè

$$\xi_2 = \frac{1}{c_1} x_2\,, \qquad \eta_2 = \frac{1}{c_2} y_2\,, \qquad \zeta_2 = \frac{1}{c_3} z_3\,, \tag{81}$$

e perciò

$$\xi_1 x_2 + \eta_1 y_2 + \zeta_1 z_2 = \xi_2 x_1 + \eta_2 y_1 + \zeta_2 z_1 \tag{82}$$

(vedi pag. 238), che è la relazione di reciprocità di Potier.

Senarmont per determinare le isoterme nei cristalli, coperse queste di un sottile strato di cera, e con un ferretto riscaldato nel centro, osservò le curve isoterme che si formavano fondendosi la cera intorno al centro di propagazione del calore. Röntgen più semplicemente coperse le facce del cristallo appannandole con l'alito della bocca; indi un cilindretto di 3 mm. di diametro di rame appuntito e riscaldato fu applicato sulla faccia appannata; il calore espandendosi asciugava il sottile alito secondo curve isoterme; poscia per fissare dette curve, Röntgen vi sparse un sottile strato di licopodio, che naturalmente si attaccava sulla parete appannata. Così fu esperimentato sul quarzo. Le curve isoterme, fig. 559 *a*, sulla faccia (11$\bar{2}$) sono elissi, sulla faccia (111) fig. 559 *b*) sono cerchi, poichè le isoterme sono per il quarzo elissoidi di rivoluzione.

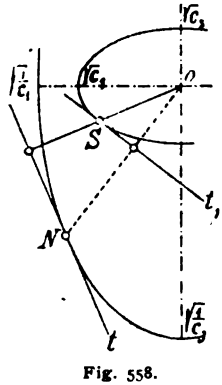


Fig. 558.

Come si è detto per la conduttività elettrica, vale anche per la

conduttività termica il principio che da essa risultano individuati 5 gruppi di cristalli:

1° i cristalli del monometrico, isotropi;

2° i cristalli del dimetrico, trigonale ed esagonale con un asse di isotropia;

3° i cristalli del trimetrico, monoclino e triclino con tre direzioni e tre coefficienti principali di conduttività, i quali cadono rispettivamente nelle tre direzioni fondamentali del cristallo, se è trimetrico;

4° i cristalli del monoclino con una sola di esse in una direzione fondamentale del cristallo;

5° i cristalli del triclino in cui nessuna di esse cade nelle zone fondamentali del cristallo.

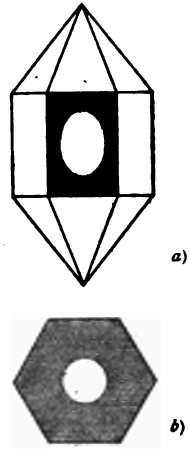


Fig. 559.

Esempi.

Cristalli di rame	$c = 55$		
» di salgemma	$c = 0.6$		
» di calcite	$c_0 = 0.576$	$c_1 = 0.476$	
» di quarzo	$c_0 = 1.576$	$c_1 = 0.957$	

91. DILATAZIONE TERMICA. DEFORMAZIONE OMOGENEA. — Si dimostra facilmente che in ogni cristallo esistono tre direzioni ortogonali x, y, z, fig. 560, alle quali corrispondono tre *coefficienti* di *di-*

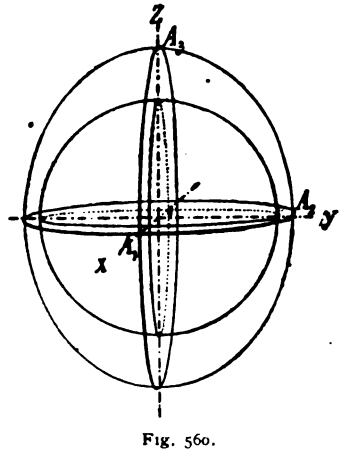


Fig. 560.

latazione lineare principali α_1. α_2, α_3, tali, che a dilatazione avvenuta, rimangono nella loro posizione originale, senza variazione di angoli. α_1, α_2, α_3 si riferiscono a temperatura unitaria (1° C). Ogni altra direzione in generale, a dilatazione avvenuta, subisce un leggero spostamento p. es. da r a ρ, di guisa che una sfera di raggio 1, fig. 560, immaginata nel cristallo, a dilatazione avvenuta, diviene in generale un elissoide, i cui semiassi in x, y, z sono rispettivamente

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 1 + \alpha_1 t \\ A_2 &= 1 + \alpha_2 t \\ A_3 &= 1 + \alpha_3 t \end{aligned}\right\} \qquad 83)$$

essendo t l'aumento di temperatura.

Posto $$\rho = 1 + \beta t;$$

per una direzione data originaria r avente le coordinate x, y, z, le coordinate di ρ sono

$$\xi = x(1 + \alpha_1 t), \quad \eta = y(1 + \alpha_2 t), \quad \zeta = z(1 + \alpha_3 t). \qquad 84)$$

D'altra parte detto φ, ψ, θ gli angoli che r fa rispettivamente con le direzioni x, y, z si ha facilmente

$$\beta = \alpha_1 \cos^2\varphi + \alpha_2 \cos^2\psi + \alpha_3 \cos^2\theta. \qquad 85)$$

La dilatazione cubica è

$$\gamma = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \qquad 86)$$

ovvero ancora

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \qquad 87)$$

essendo β_1, β_2, β_3 i coefficienti di dilatazione secondo tre direzioni ortogonali qualsiasi.

Sia V_0 il volume iniziale e V il volume finale a dilatazione avvenuta in seguito ad uniforme alzamento della temperatura di $t°$; si intende per γ il coefficiente che soddisfa alla relazione

$$V = V_0 (1 + \gamma t).$$

Consideriamo i tre spigoli fondamentali del cristallo x, y, z, fig. 561 (confronta con fig. 11); la faccia unitaria determina su x, y, z i parametri fondamentali $OA = a$, $OB = b$, $OC = c$.

Una faccia qualsiasi $A'B'C'$ taglia sui medesimi spigoli i segmenti parametrici

$$OA' = a', \quad OB' = b', \quad OC' = c',$$

i cui indici sono h, k, l essendo

$$h : k : l = \frac{a}{a'} : \frac{b}{b'} : \frac{c}{c'} .$$

Posto α_1, α_2, α_3 i coefficienti di dilatazione nelle rispettive direzioni x, y, z, in luogo di a, b, c, scriveremo

$$a\ (1 + \alpha_1 t), \quad b\ (1 + \alpha_2 t), \quad c\ (1 + \alpha_3 t),$$

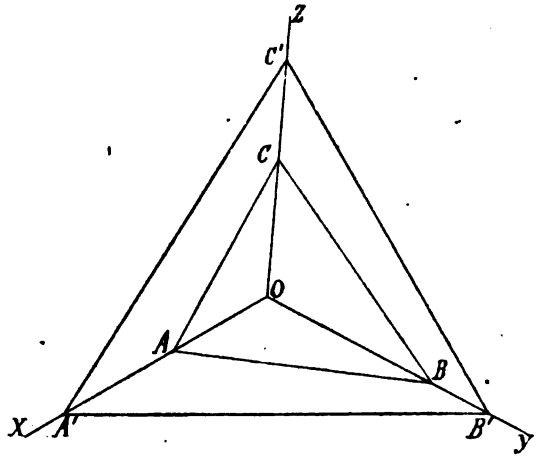


Fig. 561.

essendo t l'aumento uniforme della temperatura; e analogamente in luogo di a', b', c' si scriverà

$$a'\ (1 + \alpha_1 t), \quad b'\ (1 + \alpha_2 t), \quad c'\ (1 + \alpha_3 t);$$

e allora gli indici della data faccia $A'\,B'\,C'$ divengono dopo l'aumento della temperatura t

$$h' : k' : l' = \frac{a\ (1 + \alpha_1 t)}{a'\ (1 + \alpha_1 t)} : \frac{b\ (1 + \alpha_2 t)}{b'\ (1 + \alpha_2 t)} : \frac{c\ (1 + \alpha_3 t)}{c'\ (1 + \alpha_3 t)} = h : k : l \quad 88)$$

ossia:

Gli indici delle facce di un cristallo non si modificano con la dilatazione termica uniforme.

La dilatazione termica uniforme non è che un caso speciale della *deformazione omogenea*, la quale si ottiene esercitando sulla superfice del cristallo una pressione eguale in tutti i punti.

Per rispetto alla dilatazione termica uniforme e in generale alla deformazione omogenea i cristalli si distinguono in *cinque gruppi*:

1° Cristalli del monometrico che sono isotropi come i corpi amorfi. La sfera in essi tracciata rimane sfera dopo la deformazione.

2° Cristalli del dimetrico, trigonale ed esagonale, con un asse di isotropia termica, che cade nell'asse principale di simmetria del cristallo. Vi si distinguono due indici principali di dilatazione α_0 nella direzione dell'asse, α_1 in ogni direzione ad esso normale.

3° Cristalli a tre assi di dilatazione principali $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$. Una sfera dopo la dilatazione diviene un elissoide a tre assi. Questi assi coincidono con le tre zone fondamentali del cristallo, quando è trimetrico.

4° Cristalli a tre assi come sopra, in cui uno solo degli assi dell'elissoide coincide con una zona fondamentale del cristallo, se è monoclino.

5° Ovvero nessuno dei tre assi coincide con una zona fondamentale del cristallo se è triclino.

Esempi.

Cristalli del sistema monometrico.

	$\alpha \times 10^8$		$\alpha \times 10^8$
Diamante C	60	Salgemma Na Cl	3859
Blenda ZnS	619	Silvina K Cl	3597
		Fluorite $Ca F_2$	1796
Pirite $Fe S_2$	842	Boracite	0323

Cristalli del sistema trigonale.

	∥ all'asse di isotropia $\alpha_0 \times 10^8$	⊥ all'asse di isotropia $\alpha_1 \times 10^8$
Quarzo $Si O_2$	781	1419
Calcite $Ca C O_3$	2621	— 540
Tormalina	905	379
Bismuto Bi	1621	1208
Antimonio Sb	1692	882
Cinnabro Hg S	2147	1791
Zaffiro $Al_2 O_3$	0619	543
Ematite $Fe_2 O_3$	829	836
Dolomite $Mg Ca CO_3$	2060	415

Cristalli del sistema dimetrico.

	$\alpha_0 \times 10^6$	$\alpha_1 \times 10^6$
Rutilo $Ti O_2$	919	714
Zircone $Zr Si O_4$	443	233
Anatasio $Ti O_2$	819	464
Cassiterite $Sn O_2$	392	321
Vesuviana	— 740	839

Cristalli del sistema esagonale.

	$\alpha_0 \times 10^6$	$\alpha_1 \times 10^6$
Iodite Ag J	— 397	+ 65
Berillo	— 106	+ 137

Emerge da questi dati che se i cristalli, nella massima parte, aumentano di volume con la temperatura, ve ne sono di quelli che si contraggono, come accade per la jodite, la quale per ogni grado di temperatura perde 0.00000267 del suo volume.

Cristalli del sistema trimetrico.

	$\alpha_1 \times 10^6$	$\alpha_2 \times 10^6$	$\alpha_3 \times 10^6$
Aragonite $Ca CO_3$	3460	1710	1016
Crisoberillo	0602	0601	0516
Topazio $Al_2 Si F_2 O_4$	592	414	484
Solfo S	2144	8604	7138

I cristalli del IV gruppo, come si è detto, hanno una sola direzione principale termica, che coincide con una sola zona fondamentale del cristallo che è appunto la zona [010].

Cristalli del sistema monoclino.

	$\alpha_1 \times 10^6$,	$\alpha_2 \times 10^6$,	$\alpha_3 \times 10^6$	
Ortoclasio	1905	— 0203	— 0151	$\alpha_3 \wedge [100] = 71^\circ\ 1/4$
Gesso	4163	2933	0157	$\alpha_3 \wedge [100] = 47^\circ\ 3/4$

I cristalli dal punto di vista termico sono *positivi* o *negativi*. Per esempio il quarzo è negativo perchè $\alpha_0 < \alpha_1$ come la vesuviana. All'incontro la calcite, la dolomite, lo zircone, il rutilo ecc. sono positivi perchè $\alpha_0 > \alpha_1$. Con analogo criterio, come per il carattere ottico, si giudica del carattere termico dei cristalli a 3 assi principali, di dilatazione, e così pure della *dispersione termica*.

92. RELAZIONE FRA DILATAZIONE TERMICA E ANGOLI. — Tutti i cristalli, tranne quelli del monometrico, subiscono variazioni di

angoli fra le facce in seguito ad aumento o diminuzione di temperatura. Per semplicità di calcolo sia riferito il cristallo a tre direzioni x, y, z, fig. 562, che coincidano con le tre direzioni principali termiche del cristallo A_1, A_2, A_3 ove si computano le dilatazioni α_1,

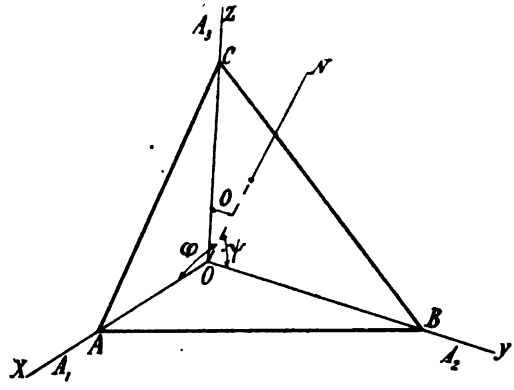


Fig. 562.

α_2, α_3. Sia ABC una faccia del cristallo, la cui normale N fa con x, y, z i rispettivi angoli φ, ψ, θ; siano $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$, $\Delta\theta$ i rispettivi aumenti in seguito all'aumento t della temperatura. Con una facile operazione e trasformazione si ottengono le seguenti espressioni:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varphi &= \operatorname{cotg}\varphi\,\{\cos^2\psi\,(A_2-A_1)+\cos^2\theta\,(A_3-A_1)\}\\ \Delta\psi &= \operatorname{cotg}\psi\,\{\cos^2\theta\,(A_3-A_2)+\cos^2\varphi\,(A_1-A_2)\}\\ \Delta\theta &= \operatorname{cotg}\theta\,\{\cos^2\varphi\,(A_1-A_3)+\cos^2\psi\,(A_2-A_3)\}\end{aligned}\right\} \qquad 89)$$

essendo $A_1 = 1 + \alpha_1 t$, $A_2 = 1 + \alpha_2 t$, $A_3 = 1 + \alpha_3 t$.

Siano ora date due facce del cristallo con i rispettivi angoli φ_1, ψ_1, θ_1 e φ_2, ψ_2, θ_2: di guisa che l'angolo χ fra essi sia dato da

$$\cos\chi = \cos\varphi_1\,\cos\varphi_2 + \cos\psi_1\,\cos\psi_2 + \cos\theta_1\,\cos\theta_2.$$

Posto ν l'aumento di χ in seguito all'aumento t della temperatura, avremo facilmente

$$\begin{aligned}\nu\,\operatorname{sen}\chi = {} & A_1\{2\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - (\cos^2\varphi_1+\cos^2\varphi_2)\cos\chi\}\\ & + A_2\{2\cos\psi_1\cos\psi_2 - (\cos^2\psi_1+\cos^2\psi_2)\cos\chi\}\\ & + A_3\{2\cos\theta_1\cos\theta_2 - (\cos^2\theta_1+\cos^2\theta_2)\cos\chi\}\end{aligned}$$

Per i cristalli del trigonale, dimetrico ed esagonale, con un asse di isotropia, ove $A_2 = A_3$, avremo

$$\nu \operatorname{sen} \chi = (A_1 - A_2) \{2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - (\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2) \cos \chi\}. \quad 89)$$

Per i cristalli del monometrico vi è ancora $A_1 = A_2$ e quindi

$$\nu = 0;$$

come era da prevedersi.

Le facce fondamentali della calcite, facce di sfaldatura, fanno angoli eguali con A_1; per esse è $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$, onde

$$\nu \operatorname{sen} \chi = 2 \cos^2 \varphi \, (A_1 - A_2) \, (1 - \cos \chi) \quad 90)$$

ossia

$$\nu = 2 \cos^2 \varphi \, (A_1 - A_2) \operatorname{tag} \frac{1}{2} \chi . \quad 91)$$

Fra due facce di sfaldatura è $\chi = 75^\circ$ circa e quindi $\operatorname{tag} \frac{1}{2} \chi = 0.767$. Da qui risulta

$$\nu = -0.00243 \quad \text{ossia} \quad \nu = 503'' = -8'.23''.$$

Questo è precisamente l'angolo misurato da Mitscherlich. Da esso risulta

$$A_1 - A_2 = 0.0000342.$$

93. APPARECCHI PER MISURARE LE DILATAZIONI TERMICHE. — I metodi per queste misure sono quelli di Fizeau e di Fedorow. L'apparecchio di Fizeau è relativamente semplice. Una lente L pianoconvessa, fig. 563, riposa su tre viti calanti e passanti per una piastra cilindrica metallica robusta M. Con le viti calanti si può portare la superfice piana della lente in parallelo con la faccia piana e levigata della piastra metallica. Fra le due facce parallele, del cristallo Cr e della lente LL vi è uno strato d'aria. I raggi luminosi I provenienti da una sorgente monocromatica posta all'infuori e a distanza, incidenti quasi normalmente al cristallo, attraversano la lente nell'incidenza e nella riflessione R. I raggi riflessi sulla faccia del cristallo e quelli sulla faccia piana della lente, avendo un ritardo gli uni per rispetto agli altri, interferiscono e generano delle frange di Newton oscure e chiare. Col riscaldamento lo strato di aria diminuisce o aumenta di spessore secondo che si dilatano più le viti calanti o più il cristallo. Nel primo caso le frange di interferenza si sposteranno verso lo spessore maggiore, e nel caso inverso si sposteranno

nel senso opposto. Per ogni passaggio di frangia lo spessore aumenta o diminuisce di $\frac{1}{2}\lambda$ (λ lunghezza d'onda). Sia A_0 il coefficiente di

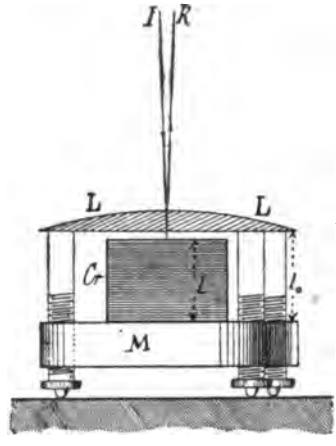


Fig. 563.

dilatazione delle viti, A quello del cristallo, N_0 il numero di frange attraversanti una mira fissa, l lo spessore del cristallo, l_0 l'altezza delle viti, avremo la relazione

$$N_0 \frac{\lambda}{2} = l_0 A_0 - l A \,. \qquad 92)$$

Con lo stesso metodo si può determinare la costante A_0. Infatti posto in luogo del cristallo un cubetto dello stesso metallo di cui sono costruite le viti, avremo

$$N_0^1 \frac{\lambda}{2} = (l_0 - l) A_0 \,. \qquad 93)$$

Fedorow è partito da un principio affatto diverso non meno esatto e non meno elegante. Egli copre la faccia del cristallo di un sottile strato di un metallo prezioso, sul quale sia inciso un reticolato di diffrazione. Con la dilatazione del cristallo, avviene lo spostamento dello spettro di diffrazione, e si ha con ciò un elemento per calcolare la dilatazione rispettiva secondo due direzioni principali sulla faccia del cristallo in esame.

94. PIROELETTRICITÀ. PIEZOELETTRICITÀ. — La polarità elettrica che si manifesta in un cristallo, abbassandosi o alzandosi uniformemente la temperatura, è detta da Brewster *piroelettricità*.

Essa fu notata da commercianti olandesi (1707) al principio del 18° secolo su cristalli di tormalina provenienti dall'isola di Ceylon. Aepinus fin dal 1756 ne riconobbe la natura, e Canton (1759), Bergmann, Hauy, Becquerel, Hankel, Kundt, Gaugain (1859-63), Thomson (1860), Curie (1881), Riecke (1886) ne fissarono le leggi. La tormalina cristallizza nel sistema trigonale, classe piramidale-ditrigonale, fig. 171, pag. 106, avente un asse di simmetria polare come carattere fondamentale per il fenomeno che ci riguarda. Nella fig. 564 è riprodotta l'effige della fig. 171 con le forme {100}, {$\bar{1}$00}, {11$\bar{1}$}, {10$\bar{1}$}, {11$\bar{2}$}, {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}, dalle quali risalta il carattere polare del cristallo, cioè le due terminazioni diverse. Lo sviluppo maggiore assume la zona verticale [111].

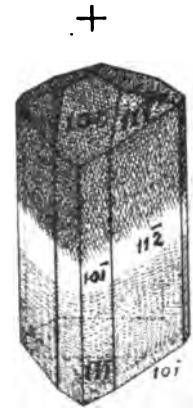


Fig. 564.

Col riscaldamento una estremità della tormalina si carica di elettricità positiva, l'altra di negativa; col raffreddamento la polarità si inverte. Aepinus, avendo notato questo fenomeno, chiamò estremità *analoga* quella che si copre di elettricità positiva col riscaldamento, e *antiloga* l'altra. La regione *neutra* separa le due. La polarità elettrica risiede nella sostanza, non solo nell'intero cristallo, ossia ogni più piccolo frammento di esso è polare come il tutto, nella stessa guisa come è magnete completo una piccolissima parte di esso.

Hauy (1791) rilevò il legame intimo tra il fenomeno della piroelettricità e la simmetria emimorfa dei cristalli di tormalina, e affermò essere condizione necessaria dell'eccitamento piroelettrico di un cristallo l'esistenza di un asse di simmetria polare. Le osservazioni di Hankel scossero un poco l'affermazione di Hauy, poichè la piroelettricità polare ha sede anche in cristalli non aventi siffatta simmetria.

Il *procedimento di Kund*, pratico ed elementare è adatto per lo studio del fenomeno piroelettrico. Esso consiste nello spolverizzare il cristallo di minio e solfo, mentre è in via di raffreddarsi o anche di riscaldarsi. Portato il cristallo a temperatura elevata in una stufa bene custodita, levato quindi dalla stufa e perciò in via di raffreddamento, lo si spolverizza con una miscela di minio e solfo fatta passare attraverso una mussolina tesa. Dato il contatto fra la miscela e la mussolina, il *minio* si carica di elettricità positiva e si deposita sulla regione negativa del cristallo che perciò è *analoga*; il *solfo* si carica di elettricità negativa e si deposita sulla regione positiva del

cristallo che perciò è *antiloga*. La regione neutra rimane nuda; vedi fig. 564.

Gaugain (1856) sperimentò sui cristalli di tormalina e pervenne ai seguenti risultati:

1° Allacciando più cristalli di tormalina in batteria ossia in modo che un filo di rame comunichi con tutti i poli analoghi e un secondo comunichi con tutti i poli antiloghi, la quantità elettrica che se ne ottiene è la somma delle elettricità, che si ricavano dai singoli cristalli. Il potenziale rimane lo stesso.

2° Allacciando i poli analoghi successivamente con gli antiloghi il potenziale è la somma dei potenziali, che danno i singoli cristalli, ma la quantità elettrica è la stessa.

3° La quantità elettrica di un cristallo è proporzionale alla sua sezione trasversale, ed indipendente dalla sua lunghezza.

4° La quantità elettrica è indipendente dal tempo necessario per raggiungere una data variazione di temperatura.

5° La quantità elettrica dipende dalla variazione di temperatura, aumento o diminuzione.

Le nuove esperienze di Riecke (1886) dimostrano che il fenomeno della piroelettricità si spiega con la teoria di W. Thomson (Lord Kelvin).

Kelvin suppone che le particelle elementari della tormalina abbiano una polarizzazione permanente nella direzione dell'asse ternario, come un magnete, e che siano cariche ciascuna di elettricità positiva e negativa. Ma a differenza dei comuni dielettrici, le molecole della tormalina e di tutti i cristalli *emimorfi* (**25**), sono orientate in una direzione. Si può dunque riconoscere nella tormalina un corpo elettrico permanente, avente siffatta proprietà in virtù della sua struttura, dove che all'incontro il magnete l'acquista in seguito a speciale trattamento. Nell'interno del cristallo emimorfo, le due elettricità si elidono; esse rimangono isolate nella superficie, dando l'apparenza come se l'elettricità fosse limitata nelle regioni estreme da dove l'elettricità si espande nel campo elettrico. Per spiegarsi che il potenziale, ossia la differenza di potenziale, si afferma durante il riscaldamento o raffreddamento del cristallo, è necessario rilevare che il potenziale è funzione della temperatura, e che anche la conduttività esterna varia con la temperatura. Questa e quella possono elidersi completamente; da qui la necessità di alzare o di abbassare la temperatura per far predominare la differenza di potenziale sulla conduttività superficiale. Riecke infatti dimostrò che la tormalina può rimanere polare a temperatura costante; egli sospese un ago di tormalina ad un filo di seta sotto una campana, ove si poteva ottenere il vuoto ed eliminare il polviscolo dell'atmosfera, vale a dire eliminare le cause della conduttività.

Un cristallo di tormalina alzato di 1° C. sopra la sua temperatura ordinaria, accumula 1,22 unità elettriche assolute per ogni cm^2 di area trasversale, essendo unità elettrica (c g s) quella che esercita sopra una sua eguale alla distanza di 1 cm la forza di una dine nel vuoto.

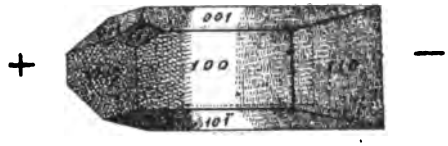


Fig. 565.

Come si è detto al pari della tormalina si comportano nella variazione di temperatura tutti i cristalli *emimorfi* (**25**), quali il solfato di litio ($Li_2 SO_4$), lo zucchero di canna ($C_{12} H_{22} O_{11}$) ecc. del sistema monoclino, la calamina [$(Zn\ O\ H)_2\ Si\ O_3$], la Bertrandite [$H_2\ Be_4\ Si_2\ O_9$], la prehnite [$H_2\ Ca_2\ Al_2\ (Si\ O_2)_3$], l'acido picrico [$C_1\ H_3\ (NO_2)_3\ O$] ecc. del sistema trimetrico, la pentaeritrite [$C_{15}\ H_{12}\ O_4$] del sistema dimetrico, il solfato litio-potassico [$K\ Li\ SO_4$] ecc. del sistema esagonale.

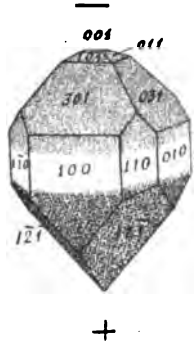


Fig. 566.

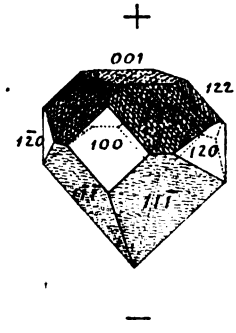


Fig. 567.

La fig. 565 rappresenta un cristallo di saccarose [$C_{12} H_{22} O_{11}$] (zucchero di canna), con i due poli positivo e negativo, l'uno coperto di minio, l'altro di solfo, l'uno analogo l'altro antilogo. Con lo stesso processo di Kund è messa in evidenza la polarità piroelettrica positiva e negativa in un cristallo di emimorfite (calamina), di cui la fig. 566 ci dà un'effige. Confronta con la fig. 108 e fig. 362.

Un cristallo di acido picrico è effigiato nella fig. 567 con la patina

di minio nell'estremità superiore, e con il solfo nella inferiore, quella perciò analoga e questa antiloga.

Mentre i cristalli ora considerati divengono polari quando siano portati a una temperatura più alta o più bassa, ancora nel limitato caso che la temperatura sia uniforme, vi sono all'opposto cristalli che divengono piroelettrici benchè non siano emimorfi; ma siffatti cristalli per divenire elettro-polari devono subire una variazione di temperatura non uniforme, mentre i cristalli precedenti divengono

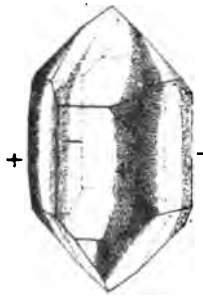


Fig. 568.

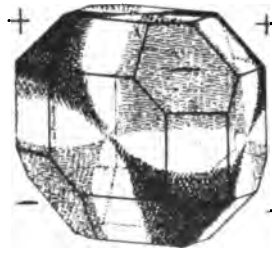


Fig. 569.

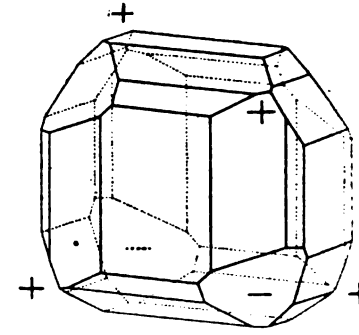


Fig. 570.

polari benchè la variazione della temperatura sia uniforme. A siffatti cristalli appartengono p. e. il quarzo, la sfalerite, il clorato sodico, la boracite, il diamante, lo smeraldo, la vesuviana, il topazio, la diopside, il gesso.

Le elettricità positiva e negativa nel quarzo sono distribuite come nella fig. 568. Conformemente alla loro simmetria si polarizzano la boracite come p. e. nella fig. 569, il clorato sodico come p. e. nella fig. 570; confronta con le fig. 355 e 356.

I cristalli qui citati non emimorfi, ma privi di centro, che ricevono la polarità elettrica in virtù di una variazione non uniforme della temperatura, non possono bene paragonarsi ai cristalli piroelettrici emimorfi, poichè questo fenomeno in essi può spiegarsi con le tensioni che in essi si sviluppano appunto in seguito a riscaldamento non uniforme, e con la conseguente dilatazione o contrazione irregolare. Onde bene osservò il Voigt che qui trattasi di piroelettricità falsa o di *piro -piezoelettricità*.

J. e P. Curie osservarono (1880) che col variare non uniformemente la pressione su un cristallo dielettrico, questo si carica di elettricità. Quando il cristallo riprende la sua forma iniziale la polarità elettrica si inverte. Per mezzo della compressione nella dire-

zione dell'asse principale di simmetria il polo antilogo della tormalina si copre di elettricità positiva, l'analogo di negativa; l'antilogo è precisamente l'estremità del cristallo, che si copre di elettricità positiva durante il raffreddamento. Siffatto fenomeno fu detto da Curie *piezoelettricità*.

Per constatare in un cristallo la piezoelettricità si può valersi del metodo di Kund come per la piroelettricità. Ecco il metodo dei Curie per misurare la quantità elettrica.

S S', fig. 571, è un elettrometro sensibile a quadranti di Thomson-Mascart. *Cr* il cristallo in esame tagliato a forma di parallelopipedo, due delle facce parallele sono coperte di stagnola *A* e *B*. *C* è un condensatore, la cui capacità è nota *C*. *D* è una pila Daniell.

Poniamo l'istrumento a vuoto, vale a dire, i quadranti *S S* in comunicazione con un polo della pila, l'altro polo è a terra; di

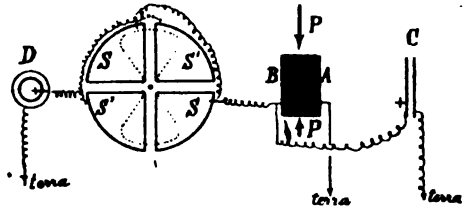


Fig. 571.

più essi sono in contatto con la stagnola *B* del cristallo; la stagnola *A* è a terra; inoltre l'armatura del condensatore è in contatto con *B*, l'altra è a terra. Stando così le cose, l'elettrometro avrà una deviazione corrispondente al potenziale di *D*. Ma appena si comprime il cristallo *Cr* con il peso *P*, da regolarsi a piacere, la deviazione dell'ago diminuirà fino a divenire nulla. Ciò avvenendo l'armatura *B* e quella *C* del condensatore e il quadrante *S* sono allo stesso potenziale della pila Daniell. Posto *m* la quantità di elettricità accumulata in *S*, *B* e *C* si avrà

$$m = (C + c)\ D$$

essendo appunto *D* il potenziale della pila Daniell e *c* la capacità elettrica del complesso *B*, *S* e filo conduttore. Si ripete l'osservazione togliendo il condensatore *C*. Per portare l'ago dell'elettrometro di nuovo a zero, occorrerà esercitare la pressione *P'* sul cristallo; allora detto *m'* la quantità di elettricità accumulata, si avrà

$$m' = c\ D.$$

La differenza $P - P'$ è la pressione necessaria per caricare la stagnola B della quantità elettrica

$$m - m' = C\,D$$

e per avere il potenziale D.

La quantità elettrica accumulata sulla base di un cristallo di tormalina è proporzionale alla differenza di pressione $m = \varkappa P$. Variando p. e. la pressione di una dine sul cm^2 si ottiene $\varkappa = 5{,}4 \times 10^{-8}$ unità elettrostatiche ($C\,G\,S$). Tra la compressione o dilatazione, il riscaldamento, la polarità elettrica esistono relazioni di *reciprocità*. Se ad esempio con la compressione si sviluppa nel cristallo polarità elettrica, un cristallo in un campo elettrico si comprime o si dilata secondo la sua posizione per rispetto al campo elettrico, e così via. Conviene consultare trattati speciali; vedi la letteratura al Capitolo IX, pag. 527.

LETTERATURA AL CAPITOLO IX.

W. VOIGT e A. SELLA, *Fisica cristallografica*. Manuale Hoepli. Milano, 1904.
W. VOIGT, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910.
W. THOMSON, *Brit. assoc. Rep.*, 1890.
O. D. CHWOLSON, *Traité de physique*, tome III e IV, 1909-1910.
CURIE, « Journ. de phys. », 1895, 3, 4; « Compt. R. », 116, 136, 1893.
CURIE e CHÊNEVEAU, « Journ. de phys. », 4, 2, 1903; « Ann. de chim. et phys. », 1906, 8, 7.
LANGEVAN, « Ann. de chim. et phys. », 8, 5, 1905; « C. R. », 139, 1904.

Vedi inoltre le numerose pubblicazioni sulla conduttività elettrica, termica, dilatazione omogenea, piro- e piezoelettricità, specialmente di De Sénarmont, Duhamel, Stockes, Röntgen, Iannetaz, Tyndall, W. Longuinine, Dulong, Fizeau, Benoit, Scheel, Tutton, Ayres, Pulfrich, Pfaff, Fédorow, Kund, Blasius, Bürker, Brugnatelli, Curie, Friedel, Riecke, Koch, ecc.

CAPITOLO X

Trasformazioni.

95. DISCONTINUITÀ. — Posto il concetto che lo stato di un corpo è in generale dato dalle sue proprietà in funzione della temperatura, della pressione e di altre variabili indipendenti, la variazione di stato può essere continua o discontinua. Un cambiamento di stato a cui può andare soggetta una sostanza, entra specialmente nell'ambito della cristallografia, se il cambiamento avviene in modo *discontinuo* (1). Gli stati così ottenuti si dicono *modificazioni*, e il passaggio discontinuo si dice *trasformazione* (5). Per la cristallografia sono importanti le trasformazioni tendenti alla formazione di stati anisotropi (stati cristallini) omogenei (5) da stati amorfi, solidi, liquidi, vapori, stati cristallini stessi.

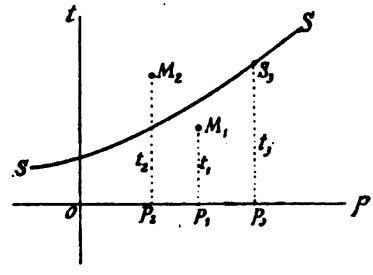


Fig. 572.

Esempi. Il passaggio da acqua a ghiaccio o viceversa è una trasformazione ossia un cambiamento brusco di stato; così pure è una trasformazione il passaggio da solfo monoclino a solfo trimetrico o viceversa. Gli stati continui o discontinui sono rappresentabili graficamente nel piano o nello spazio secondo il numero delle variabili

indipendenti disponibili; ed una siffatta rappresentazione grafica illumina e talvolta semplifica il problema. Se lo stato è determinato da due variabili, si assume nel piano un sistema di coordinate ortogonali, su una delle quali si portano le temperature (t), sull'altra le pressioni (p). Allora ogni punto nel piano, per t e p dati, fig. 572, è l'effige di uno stato. I punti M_1, M_2, S_3 ..... sono rappresentanti di stati per t_1 p_1, t_2 p_2, t_3 p_3 ..... Se avviene una trasformazione, questa sarà rappresentata da una linea SS, nei punti della quale, come p. e. il punto S_3 con t_2 e p_3, due modificazioni sono possibili. La linea di trasformazione SS divide allora il piano in due regioni, in una delle quali ha luogo una certa modificazione, come M_1, e nell'altra una seconda, come M_2 nella fig. 572. Se una modificazione si trovi nella regione dell'altra essa è *instabile* o *metastabile* e può essere ricondotta facilmente nella prima regione.

96. DEFINIZIONI. POLIMORFIA. — Lo stato di gas è individuato dalle sue molecole, e massime se il gas è diluito, è determinato dalle leggi Boyle-Gay-Lussac-Avogadro (**2**). Anche le sostanze disciolte in solventi molto diluiti sono individuate come i gas e seguono le stesse leggi. I gas e le soluzioni sono dunque determinate da *quantità scalari*. Per la conoscenza completa di un cristallo è all'incontro necessaria la sua struttura; e le *quantità* che lo determinano sono *direttive* oltre che scalari (**5**). Le strutture dei cristalli sono state oggetto di numerosi studi teorici, in base ai quali è risultato definitivamente che 230 *strutture differenti* (**16**) sono possibili nello stato anisotropo. Ma questi studi sono stati fruttuosi solo in seguito ad esperienze dirette sulla struttura di parecchie sostanze con i raggi Röntgen, come il diamante, la pirite, la blenda, il salgemma ecc. Le esperienze condotte da Bragg e da Laue (**16**) hanno permesso a Laue di concludere nel modo seguente: *la struttura di un cristallo consiste di un numero finito di reticolati identici, o sistemi punteggiati, compenetrantisi parallelamente, ciascuno dei quali è sede di atomi rispettivamente eguali* (**16**), vedi fig. 14, pag. 27 (Groth).

Con ciò possiamo figurarci che il passaggio brusco da amorfo a cristallino avvenga per l'avvicinamento delle molecole dello stato amorfo in modo tale che con la nuova associazione e l'ordinamento secondo una struttura determinata sparisca l'individualità molecolare, e le vere unità individuali si trasferiscano negli atomi chimici. Più precisamente le molecole intese nel senso dei gas, delle soluzioni, degli stati amorfi in genere, dei colloidi ecc. non ci sono nei cristalli. In un cristallo esistono p. e. gli atomi di potassio (K), di solfo (S), di ossigeno (O), ma non esistono propriamente le molecole nella forma K_2SO_4, o $K_4S_2O_8$ ovvero $K_8S_4O_{16}$ ecc. Di più in un cristallo si

conserva una proprietà latente, quella di dar luogo alla formazione di molecole, appena vi sia aggiunta l'energia indispensabile per dissolverlo, fonderlo, evaporarlo ed in generale per trasformarlo in uno stato amorfo qualsiasi. Nella trasformazione inversa la stessa quantità di energia viene liberata.

Da queste contingenze emerge che la natura chimico-fisica di una sostanza da due fattori fondamentali è individuata, struttura ossia aggruppamento uniforme degli atomi omogenei ed eterogenei nell'edificio cristallino, e proprietà molecolare nello stato amorfo. Nel passaggio brusco da amorfo a cristallino un fenomeno importantissimo può effettuarsi, cioè che le stesse molecole individuanti lo stato amorfo della sostanza, generino due o più stati fisici individuati dalla struttura cristallina. Ossia *uniche molecole per grandezza, forma e contenuto individuanti lo stato amorfo di un corpo possono dar luogo a due o più stati fisici individuati dalla struttura. Questo è il fenomeno della polimorfia* (polimorfismo).

Gli *isomeri* diversi fra loro per le loro molecole e proprietà fisiche nello stato amorfo, sono anche diversi nello stato cristallizzato. Ma non è escluso che un isomero non abbia modificazioni polimorfe, come è p. e. il caso degli alogeno- e nitro-derivati del benzolo.

97. PROPRIETÀ CHIMICHE DELLE MODIFICAZIONI POLIMORFE. — Poca o quasi nessuna differenza chimica venne constatata nelle varie modificazioni polimorfe di una sostanza; ciò sta in rapporto con la definizione stessa. Le differenze che talvolta vi si sono osservate, derivano dalla maggiore o minore stabilità dei singoli stati, come si trae dalla conoscenza di alcuni casi particolari. Il carbonio puro cristallizza nella forma del diamante, fig. 326 e 327, e in quella della grafite (trigonale), della prima delle quali modificazioni si conosce la struttura per merito delle esperienze del Bragg, dell'altra la si suppone per considerazioni teoriche. Una differenza chimica notevole non esiste fra queste due modificazioni. È noto nondimeno che la prima si ossida facilmente nell'ossigeno puro dando CO_2, la seconda si ossida appena in un miscuglio di $KClO_3$ e HNO_3 dando acido grafitico. Ma questa maggiore o minore facilità di ossidarsi può stare in relazione con la minore o maggiore stabilità allo stato cristallino. La grafite è stabile, il diamante è instabile.

Le due modificazioni palesi dell'anidride silicica, $Si\,O_2$, il quarzo più stabile alla temperatura e pressione ordinaria, la tridimite meno stabile, si distinguono chimicamente solo in quanto quello è più facilmente attaccabile di questo dall'acido fluoridrico, dagli alcali e dai carbonati alcalini.

Il silicato alluminico della formola $Al_2\,Si\,O_5$ cristallizza nella

forma meno stabile dell'andalusite (trimetrico) e in quella più stabile del disteno, fig. 55; quella è più facile a disgregarsi di questa. Anzi per questa ragione si è creduto (Groth) di vedere nell'andalusite un ortosilicato $Si O_4 . Al (AlO)$ e nel disteno un metasilicato $Si O_3 . [Al O]_3$ più stabile come tutti i metasilicati $[Mg Si O_3]$ in confronto degli ortosilicati $[Mg_2 Si O_4]$. Ma è più giusto forse ritenere queste due modificazioni come polimorfe, anzichè isomere, essendo comprensibile che la forma meno stabile sia anche più facilmente disgregabile, e che entrambi si differenziano non per le molecole uniche nello stato amorfo, ma per le loro diverse strutture. Le due modificazioni del fosforo, rosso (più stabile) romboedrico, giallo (meno stabile) monometrico plastico, sono dal punto di vista chimico così diverse, che è impossibile non ascrivere questa diversità a una polimerizzazione della sostanza, come si può dire del loro vapore, almeno sotto 100° C. La stessa osservazione non si può fare circa le tre modificazioni dell'arsenico, As monometrico, As monoclino, As trigonale.

Calcite, fig. 131-143, e aragonite, fig. 89, sono due modificazioni dimorfe del carbonato calcico, che nello stato amorfo ha il valore di $Ca CO_3$. Meigen dimostrò che riscaldando l'aragonite, finamente polverizzata, con una soluzione diluita di nitrato cobaltico si produce immediatamente un precipitato violetto. La stessa reazione non si ottiene che dopo parecchie ore, quando in luogo di aragonite si tratti nello stesso modo la calcite finamente polverizzata. Wyrouboff interpretò questo fenomeno ammettendo le particelle cristalline della calcite più resistenti, di quelle dell'aragonite, che si dissociano e reagiscono immediatamente nella soluzione di nitrato cobaltico. Ma questo fenomeno e la spiegazione di esso data da Wyrouboff non dimostrano invero una qualsiasi diversità chimica delle due modificazioni cristalline, provano all'incontro che l'aragonite è più instabile della calcite. Infatti la trasformazione ha luogo nel senso aragonite → -calcite.

Fra le tre modificazioni dell'anidride titanica, che nello stato amorfo ha il valore di $Ti O_2$, cioè rutilo, fig. 200, anatasio, fig. 203, e Broockite, fig. 87 *a*, *b*, non vi è diversità notevole, onde devonsi ritenere modificazioni polimorfe.

Si potrebbe così continuare, ma questi esempi sono sufficienti per affermare che bisogna far distinzione tra *polimorfia* ed *isomeria*, *quella basata unicamente sulla struttura nello stato cristallizzato*, *questa sulla diversità delle molecole nello stato amorfo*.

98. SUNTO STORICO DEL POLIMORFISMO. — Già più di un secolo fa, appena si applicarono i metodi cristallografici nella ricerca dei composti chimici per fissarne le costanti fisiche, era generale il con-

vincimento, che uno stesso corpo chimico apparisse sotto lo stesso aspetto cristallino, e che corpi di diversa natura chimica dimostrassero diverso modo di cristallizzare. Ma l'idea concepita sotto il dominio di poche osservazioni venne presto scossa da numerose scoperte e annientata dalla autorità di chimici eminenti. Questa legge detta di Hauy ebbe la più palese conferma dalle diuturne osservazioni fatte sui minerali, i quali apparivano sempre con le stesse costanti, benchè generati in condizioni diversissime, per la qual cosa si venne a confermare la legge generale della costanza degli angoli nei cristalli (11).

La prima obbiezione a questa legge sorse dal fatto che l'aragonite cristallizza in modo diverso dalla calcite. Le analisi di Klaproth (1788) assodarono che l'aragonite è $Ca\,CO_3$ come la calcite; ma la controversia non scosse Hauy, benchè altri chimici, come Thénard, Vauquelin ecc. confermassero i risultati di Klaproth. Invero Stromeyer (1813) rinvenne dello stronzio nell'aragonite; fatto questo che messo in rapporto con la stronzianite (1794), fig. 92, avente le forme cristalline dell'aragonite, fig. 89, sollevò il sospetto che la minima quantità di stronzio nel carbonato calcico fosse capace a ricondurre questo nella forma della stronzianite, e che diversamente il carbonato di calcio è sempre calcite. Al tempo di Hauy, questa interpretazione del fenomeno poteva essere arbitraria e pacifica, ma oggi si conoscono varie sostanze con modificazioni stabili e instabili; le instabili sono istantanee e persistono solo con certe impurità. Tipico a questo riguardo è l'esempio del clorato sodico ($Na\,Cl\,O_3$) che generalmente cristallizza nel monometrico, classe tetraedrica, fig. 355 e 356, otticamente attiva, piro-piezoelettrica, fig. 570. Esso cristallizza inoltre nel monoclino, instabile ed è così istantaneo, che le sue costanti fisiche non possono essere determinate. Ma questa seconda cristallizzazione del clorato sodico può divenire persistente, quando in essa come semplice impurità, sia introdotto del clorato potassico le cui proprietà fisiche e cristallografiche sono di una analogia sorprendente con quelle del clorato sodico nella forma instabile.

Ritornando al carbonato calcico altre analisi intraprese da J. W. Döbereiner (1814), Meissener (1815) ecc. misero fuori dubbio esservi aragoniti senza tracce di stronzio. Intanto Hauy e Berzelius (1808) osservarono che l'aragonite riscaldata fino al rosso cupo (450°) si disgrega. Haidinger (1827) spiegò questo fenomeno con l'ipotesi che l'aragonite così trattata divenisse calcite; Mitscherlich osservò (1831) lo stesso fenomeno nelle lave del Vesuvio, vale a dire dei cristalli di calcite nelle forme dell'aragonite (*pseudomorfosi*). Rose (1832) fece la stessa osservazione, anzi notò di più l'orientamento della calcite per rispetto a quello dell'aragonite, da cui essa ha origine. Intanto Mitscherlich (1821) ottenne prodotti purissimi cristallizzati

in due modi diversi pur avendo la stessa composizione centesimale, e allora non era più il caso di discussione su questo fondamentale principio. Il primo prodotto ottenuto, in due modificazioni del trimetrico fu il fosfato sodico $H_2Na\,PO_4 + aq.$; appresso fu la volta del solfo che naturalmente è trimetrico (fig. 86), ma che Mitscherlich (1823) ottenne nella modificazione monoclina, fig. 62. Dippoi Mitscherlich fece conoscere (1833) il joduro mercurico ($Hg\,J_2$) in due modificazioni, rosso del dimetrico e giallo del trimetrico. Altre numerose esperienze si aggiunsero a queste, onde Mitscherlich sostituì alla legge di Hauy la seguente: « Una sostanza costituita « dagli stessi elementi e nelle stesse proporzioni può assumere due diverse « forme cristalline ». Il fenomeno definito in questa proposizione prese il nome di *dimorfismo*. Più tardi il termine di *polimorfismo* si riferì a più modificazioni di una medesima sostanza. Berzelius chiamò *allotropici* gli elementi chimici che, in causa della diversa quantità di energia in essi contenuta, assumono diverse proprietà chimiche, come p. e. il fosforo rosso e il fosforo bianco ecc.

Con Frankenheim le esperienze si allargarono. Egli fu il primo a dimostrare che il cambiamento di stato di un corpo è in relazione con la temperatura e la pressione. Molti fatti indi vennero alla luce per opera di Lehmann, Mallard, Wyrouboff ecc. Ancor più la trasformazione cristallina e il cambiamento di stato d'aggregazione vennero fra loro assimilati con i fenomeni di contrazione o di dilatazione consumo o cessione di calore loro comuni. Da questo paragone prese forza il supposto che la temperatura di trasformazione fosse sempre fissa per data pressione, benchè varie eccezioni si verificassero. Ma all'incontro vari fatti eliminarono i dubbi, così p. e. le osservazioni di Gernez sulle due modificazioni del solfo trimetrico e solfo monoclino. Gernez dimostrò che il solfo trimetrico può mantenersi bensì tale anche a temperatura superiore a quella di trasformazione in solfo monoclino, ed ancora che toccandolo con solfo monoclino immediatamente la trasformazione ha luogo cedendo calore, e concluse perciò che il solfo trimetrico sopra 95°,6 C si trova in uno stato particolare che chiamò *soprariscaldato cristallino*, instabile, atto a infrangersi al più piccolo urto. Altrettanto il fenomeno inverso: si può raffreddare il solfo monoclino sotto a 95°,6 C senza che si trasformi in solfo trimetrico; ma la trasformazione ha luogo immediatamente con consumo di calore nel contatto di quello con questo; perciò il solfo monoclino sotto a 95°,6 si trova in uno stato particolare, instabile che Gernez chiamò *soprafusione cristallina*. Analogo fenomeno si ha nella trasformazione di acqua in ghiaccio. Lehmann potè generalizzare questi fatti e concludere che la trasformazione avviene effettivamente a temperatura fissa, per pressione data, purchè ci sia il con-

tatto fra le due modificazioni, e la temperatura vari lentamente vincendo gradatamente l'attrito interno.

Tammann dimostrò che la pressione è un fattore importante, che da sè sola esercita una influenza notevole sulla velocità di trasformazione; egli operò con diverse pressioni e con diverse temperature, e dimostrò che la velocità di trasformazione ha un massimo, come in certi casi ha anche un minimo, e che per conseguenza due modificazioni possono coesistere entro l'intervallo di due temperature diverse.

Per quanto riguarda la teoria del polimorfismo, oltre Hauy e Pasteur, diversi naturalisti come Geuther, Mallard, Lehmann, Groth, Doelter ecc. intesero nel fenomeno una isomeria e polimeria chimica, con l'ipotesi che la polimerizzazione avvenisse nella cristallizzazione, ammettendo perciò le molecole come individualità del cristallo e diverse da quelle della sostanza nello stato amorfo. Il compilatore Groth, ultimo superstite di una teoria non dimostrabile, reclama ora un bricciolo di priorità dei fatti dimostrati da Laue, secondo i quali la sola possibilità è questa che l'individualità di una sostanza cristallizzata è deferita agli atomi (**96**) (**97**) (**16**).

Le varie supposizioni emesse in vari tempi circa le relazioni fra molecole allo stato isotropo e struttura, simmetria o sistema nello stato anisotropo, non hanno finora avuto alcun esito. D'altronde le stesse molecole generano varie strutture con varie simmetrie appartenenti a diversi sistemi cristallini, non solo tenendo conto del polimorfismo dimostrato nei corpi dotati di *pseudosimmetrie e mimesie* (**30**), vecchia teoria di Mallard, ma a tutti i corpi come suppose Wyrouboff. Non è quindi il momento di ricerca sul perchè di tale fenomeno, bastando per ora fermarsi sul come il fenomeno avviene e di quali elementi esso è funzione. Ricordiamo che Mark espresse l'idea essere possibile in ogni sostanza (sostanza precisata nello stato amorfo), tutte le 32 simmetrie, escluso naturalmente ogni caso in cui pressione e temperatura sono incompatibili con l'esistenza del corpo allo stato cristallizzato, ed avremo uno smisurato campo di ricerche con numerose lacune da colmarsi.

99. MODIFICAZIONI IN GENERALE, STABILI E INSTABILI. — Venne fatto di osservare (**95**) che una rappresentazione grafica del fenomeno di trasformazione integra la situazione data dalle esperienze e getta un colpo d'occhio sulle varie circostanze che accompagnano le modificazioni, e le eleva a un intero organico. Se la pressione p e la temperatura t determinano uno stato, la rappresentazione dei fenomeni si effettua sul piano con un sistema di coordinate ortogonali: la pressione p sulle ascisse, la temperatura t sulle ordinate individuano un punto che è l'effige di uno stato (**95**), fig. 573.

I punti di trasformazione sono sopra una curva, che si chiama *linea* o *luogo di trasformazione*. Questa (per acqua e ghiaccio nella fig. 573) divide il piano in due regioni I e II, nell'uno dei quali I è lo stato ghiaccio sempre *stabile*, nell'altro II è lo stato acqua. Appena i valori di t e p sono tali che il punto trovasi sulla linea di trasformazione, due stati contemporaneamente sono possibili, acqua e ghiaccio. Due modificazioni siffatte *stabili*, ciascuna nella propria regione, sono reciprocamente *riversibili*, che è il carattere di stabilità per ogni specie di equilibrio, ovvero *enantiotrope* secondo Lehmann, poichè basta attraversare in qua o in là il luogo di trasformazione, variando opportunamente pressione e temperatura, perchè uno passi nell'altro stato o viceversa. Le modificazioni riversibili si possono indicare

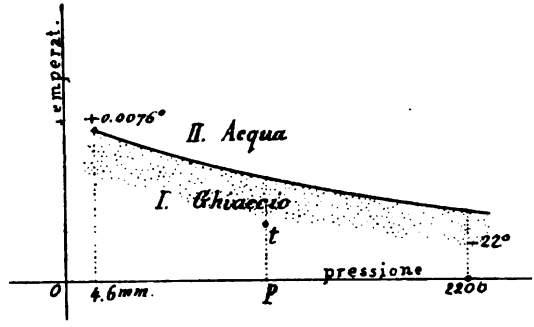


Fig. 573.

con due frecce ⇐⇒ p. e. acqua ⇐⇒ ghiaccio. Ma è nota anche l'eccezione, vale a dire si può abbassare la temperatura dell'acqua sotto il suo punto di trasformazione senza che essa si agghiacci, sempre che l'abbassamento avvenga con lentezza e senza scosse; questo fenomeno farebbe supporre un'eccezione alla regola, ma è noto all'incontro che l'acqua in un tale stato si trova in equilibrio instabile; infatti basta lasciare cadere nella detta acqua un cristallino di ghiaccio, *seme cristallino*, perchè tutta l'acqua si agghiacci immediatamente, alzandosi la temperatura per cessione di calore; come, ad esempio si può capovolgere un pendolo nel suo punto di equilibrio instabile, che alla prima scossa ritorna a oscillare in basso. Lo stato dell'acqua *instabile* si chiama anche acqua *soprafusa*. Si noti che mentre è possibile condurre l'acqua instabile in ghiaccio (e il passaggio è immediato), la trasformazione inversa è impossibile. Siffatti stati sono reciprocamente *irriversibili* (o *monotropi* secondo Lehmann). Il dominio dell'acqua allo stato instabile è punteggiato nella fig. 573; essa invade la regione di stabilità del ghiaccio, e può variare secondo le circostanze.

Anche il solfo trimetrico (α-solfo) si trasforma nel solfo monoclino (β-solfo) a temperatura fissa 95°,6 C e pressione ordinaria. Le due modificazioni hanno domini propri di stabilità separati da una linea, luogo di trasformazione, e perciò sono riversibili

$$\alpha S \rightleftarrows \beta S.$$

Ma anche per il solfo si può ripetere lo stesso esperimento come per l'acqua; si può invero riscaldare il solfo trimetrico oltre 95°,6 evitando la trasformazione in β-solfo, purchè l'operazione sia lenta e in quiete perfetta. L'α-solfo così *soprariscaldato* è in uno stato instabile, ossia nel dominio di β-solfo, perchè appena toccato con un cristallo di β-solfo, immediatamente passa in quest'ultimo.

Si può del pari raffreddare il solfo monoclino sotto 95°,6 evitando il passaggio in α-solfo (trimetrico); ma il solfo così soprafuso si trova in istato instabile, perchè passa in α-solfo col contatto di questo, o con brusche scosse. *Non è mai possibile che il solfo di modificazione stabile si inverta direttamente in una modificazione instabile avente con esso comune dominio. Ossia generalizzando: stato stabile e stato instabile di comune dominio sono irriversibili.*

Le eccezioni messe in evidenza per l'acqua e il solfo hanno sollevato il sospetto se ogni trasformazione fra due modificazioni riversibili si compia sempre nello stesso luogo come graficamente è indicato nella fig. 573, e se questo luogo è determinabile. Si comprende che l'attrito interno si opponga al movimento molecolare, che perciò ritarda l'inizio della trasformazione e ne rallenta il compimento. Lehmann osserva però che mantenendo l'intimo contatto fra le due modificazioni riversibili, si ottiene sempre esattamente la curva di trasformazione, ma conviene per l'esattezza fare variare lentamente temperatura e pressione.

Gli stati instabili incontrati nelle modificazioni acqua-ghiaccio e α-solfo, β-solfo sono variazioni continue di stati stabili; ma vi sono nelle cristallizzazioni stati instabili, dei quali non si conoscono o non esistono domini di stabilità, come sono alcune modificazioni istantanee del solfo. Se una distinzione fosse richiesta si potrebbero chiamare i primi *metastabili* che hanno sempre luogo per soprariscaldamento o per soprafusione cristallina, i secondi *instabili assolutamente* o semplicemente instabili.

100. MODIFICAZIONI RIVERSIBILI. — Se nell'effettuarsi una trasformazione si mette in libertà una certa quantità di calore Q, l'eguale viene assorbita o consumata, quando la trasformazione si inverte. Q è l'energia libera dello stato, o *calore di trasformazione*. La teoria meccanica del calore e l'esperienza dimostrano che la temperatura

(o punto) di trasformazione varia con la pressione. Posto T e p temperatura e pressione di una trasformazione fra due modificazioni riversibili, i cui volumi specifici siano u' e u, la variazione della temperatura ΔT e quella della pressione Δp stanno nel rapporto

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T}{Q}(u' - u), \qquad 92)$$

secondo uno sviluppo di Clausius-Clapeyron.

La differenza $u' - u$ è sempre piccolissima come ΔT.

Alzandosi la temperatura, Q è positivo come calore assorbito; ed allora il rapporto $\Delta T : \Delta p$ è positivo se la trasformazione si compie con aumento di volume $u' > u$, è negativo nel caso opposto.

Ritornando alla coppia ghiaccio-acqua, il passaggio da quello a questa avviene con contrazione di volume, $u' < u$; il rapporto $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ è dunque negativo, ossia alzandosi la pressione, la temperatura di trasformazione si abbassa, il ghiaccio si disgela con la pressione. Pel caso della coppia ghiaccio e acqua, la formola precedente assume l'espressione

$$p_1 - p_2 = 2{,}3\ (\log T_1 - \log T_2)\ \frac{Q}{u' - u} \qquad 93)$$

essendo u' il volume del ghiaccio, u dell'acqua, T_1 e T_2 i punti di congelamento rispettivamente per le pressioni p_1 e p_2; u' e u essendo in litri, p_1 e p_2 in atmosfere, risulta Q in atmosfere-litri. Questa formola dà la variazione del punto di congelamento di $-0°.0077$ C per ogni atmosfera di aumento.

Thomson trovò per abbassamento di 8.1 atm.....0°.059
16.8 » .....0°.129

Nella fig. 574 sono delimitate le regioni di stabilità dell'acqua del vapore acqueo e delle modificazioni ghiaccio I, II e III.

La curva di trasformazione fra le modificazioni acqua e ghiaccio I da A a D si abbassa aumentando la pressione da 4.6 mm. a 2200 atm. secondo i dati delle misure dirette. Nel punto A la trasformazione avviene alla temperatura di $+ 0°.0076$, nel punto D a $-22°$. Oltrepassato quest'ultimo punto si verifica la trasformazione dal ghiaccio I al ghiaccio III e dall'acqua al ghiaccio secondo il luogo DE, il quale si eleva aumentando la pressione. Talchè se il ghiaccio I è capace di frantumare la roccia, perchè il volume aumenta e perchè la roccia stessa resiste a pressioni inferiori di 2200 atm., invece se una roccia resistesse a pressioni elevate, la rottura sarebbe impossibile col

ghiaccio nella modificazione III, che si liquefa. Esiste nel ghiaccio una modificazione II per elevate pressioni e bassissime temperature.

Consideriamo in secondo luogo un corpo che possiede due modificazioni stabili ben note, quale è p. es. il solfo. Le due modificazioni sono α-solfo trimetrico già veduto nelle fig. 83, 84, 85, 86 e β-solfo monoclino veduto nella fig. 62, quest'ultimo ottenuto da Mitscherlich.

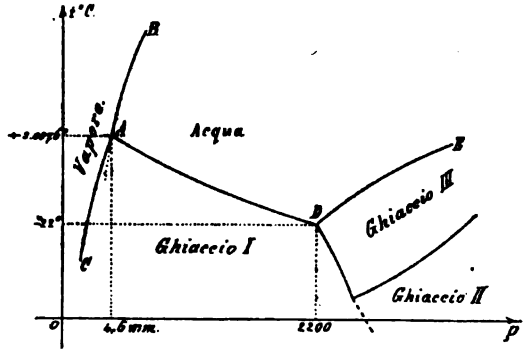


Fig. 574.

Le costanti del primo sono: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $a : b : c = 0.8131 : 1 : 1.9034$; quelle del secondo: $\beta = 84° 14'$, $\alpha = \gamma = 90°$; $a : b : c = 0.9957 : 1 : 0.9998$.

Ps. del primo 2,037, del secondo 1.958.

La fig. 575 dà la rappresentazione sul piano di 4 modificazioni del solfo, α-solfo, β-solfo, solfo fuso e solfo vapore per tutti i possibili valori di t e p. Ciascuna di queste modificazioni ha la propria regione di stabilità; esse sono perciò fra di loro riversibili. Nella I regione delimitata dalle linee *AG*, *GH* e *Hb* è stabile l'α-solfo; nella II regione è stabile il β-solfo, racchiusa nel triangolo *GDH*. Nella III regione è stabile il solfo fuso, delimitata dalle linee *FDHb*. Infine fuori di *AGDF* è la regione IV della stabilità del solfo vapore. Si comprende allora che lungo la curva di trasformazione *GH* vi è l'equilibrio di contatto stabile fra α-solfo e β-solfo; lungo la curva *DH* l'equilibrio di contatto fra β-solfo e solfo fuso e così via. Nei punti *G*, *D*, *H* (punti tripli) tre modificazioni possono trovare equilibrio stabile di contatto conformemente la legge di Gibb (8), e cioè in *G* α-solfo, β-solfo e vapore, in *D* β-solfo, solfo fuso e vapore, in *H* α-solfo, β-solfo, solfo fuso.

Importanti sono per il solfo gli stati metastabili. Riscaldando l'α-solfo oltre la regione I, esso può mantenersi tale con le stesse pro-

prietà fisiche nella regione *GBH*, ma allo stato *metastabile*, perchè il contatto del β-solfo lo trasforma quasi immediatamente. Anche il solfo fuso può mantenersi tale, abbassandosi la temperatura, più di quanto comporta la curva di trasformazione *DH* senza trasformarsi, e quindi può bruscamente trasformarsi in α-solfo instabile appena oltrepassata la temperatura data dalla curva *GH*, ma il solfo fuso in tale stato, metastabile, è subito invertito nel β-solfo alla più piccola scossa o col contatto con il β-solfo. Con le precauzioni

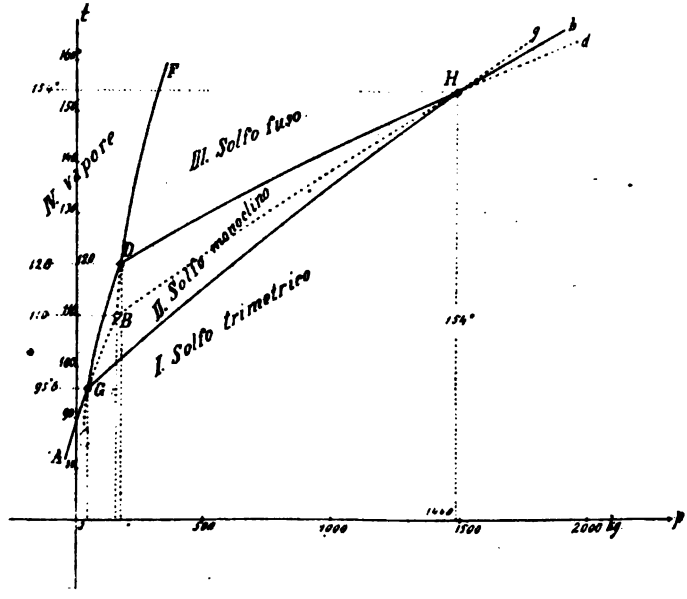


Fig. 575.

necessarie, conservando le modificazioni del solfo nella loro metastabilità, si può determinare la tensione del loro vapore e quindi tracciare le curve *DB*, *BE*, *GC*. Così è noto che l'α-solfo a pressione ordinaria fonde (instabilmente) a 110°, il β-solfo fonde stabilmente a 120°. Si osserva nella figura che le due curve di trasformazione *DH* e *GH* convergono; ed ora è noto che si tagliano in *H* a 154° C e 1440 kg. di pressione; questo punto fu determinato sperimentalmente da Tammann, quando teoricamente fu previsto. Per temperature di 154° e superiori l'α-solfo fonde stabilmente, e l'esistenza del β-solfo è esclusa, fuorchè allo stato instabile, e precisamente nella regione *gHd*.

Dall'esempio dell'acqua e del solfo i seguenti caratteri sono risultati, riguardanti gli stati stabili e metastabili:

1° il passaggio da metastabile a stabile di modificazione diversa avviene a temperatura non fissa. Il passaggio inverso è impossibile;

2° la tensione del vapore della modificazione metastabile è superiore a quella della modificazione stabile;

3° il passaggio di una modificazione metastabile a una modificazione avente maggiore energia interna si fa a una temperatura più bassa che il passaggio da modificazione stabile. L'α-solfo metastabile fonde a temperatura più bassa che il β-solfo;

4° il passaggio di una modificazione metastabile a una modificazione avente minor energia interna si fa a una temperatura più elevata che il passaggio da modificazione stabile. Il solfo fuso va in α-solfo a temperatura più alta che il β-solfo.

Questi caratteri sono generali e riguardano tutti gli stati irriversibili;

5° *due stati metastabili possono essere riversibili.* Esempio solfo fuso metatastabile in α-solfo metastabile, e viceversa; onde *due stati metastabili possono conservarsi in contatto.*

101. MODIFICAZIONI IRRIVERSIBILI. Nello studio delle modificazioni in genere e delle stabili in ispece si incontrano delle modificazioni metastabili (**99**), (**100**), le quali provengono in modo continuo dalle stabili per soprafusione o per soprariscaldamento cristallino. Le modificazioni metastabili si trovano in equilibrio instabile, e sono conosciute in tutti i loro particolari potendo essere studiate nel dominio della loro stabilità. Vi sono nondimeno in natura modificazioni assolutamente instabili a tutte le temperature e pressioni, nel campo a cui le esperienze accedono. Tanto le une quanto le altre hanno caratteri comuni, che le differenziano dalle stabili. Il carattere fondamentale è il seguente:

Le modificazioni instabili possono trasformarsi direttamente in modificazioni stabili. La trasformazione inversa è impossibile. Le modificazioni irreversibili sono dunque instabili, le quali si possono rappresentare con una sola freccia $\longrightarrow$ nel senso dall'instabile allo stabile.

Si è nondimeno osservato che le modificazioni metastabili sono fra di loro riversibili; p. e. α-solfo soprariscaldato in solfo fuso, soprafuso, e viceversa.

Avendo riguardo a tutte le possibili gradazioni di instabilità due estremi emergono fra le modificazioni instabili: quelle instabili in modo assoluto che dopo un istante si trasformano, e quelle, bensì instabili, che in causa dell'attrito interno possono nullameno propi-

ziarsi una certa sosta persino in contatto con modificazioni stabili senza scomporsi.

Le modificazioni η-solfo, δ-solfo e ι-solfo sono assolutamente instabili, che si ottengono dal solfo fortemente soprafuso; la loro esistenza è istantanea, tanto che si sottraggono all'osservazione. Il clorato sodico è un altro esempio. Esso generalmente è conosciuto nella modificazione monometrica (classe tetraedrica), fig. 355 e 356, perchè stabile. Fuso e fatto raffreddare per soprafusione cristallizza nel monoclino di una instabilità completa: tanto che senza un artificio cioè l'aggiunta di una piccolissima quantità di $KClO_3$ mediante la quale il clorato sodico monoclino può conservarsi, esso sarebbe sfuggito alle osservazioni (**99**).

Le modificazioni instabili dell'acido propionico e dell'acido acetico monoclorato possono lungamente conservarsi. Ma comunque siano le modificazioni instabili o metastabili labilissime o persistenti, esse passano nelle stabili a temperatura non fissa, perchè il riscaldamento non ha per iscopo che di diminuire l'attrito interno; inoltre la trasformazione si effettua senza variazione di temperatura o di pressione. P. e. anatasio → brookite → rutilo.

Posto il carattere fondamentale della irriversibilità nelle modificazioni instabili, segue:

1° *La tensione del vapore della modificazione instabile è sempre maggiore di quella della modificazione stabile.* Infatti portate le due modificazioni in contatto col loro vapore, il vapore non saturo andrà a condensarsi nel luogo saturo, cioè dove si trova la modificazione stabile. L'inverso è impossibile.

2° *La modificazione instabile è più solubile della stabile.* Poste entrambe in un solvente, la stabile dovrà aumentare a spese della instabile, e perciò questa essere più solubile.

3° *Date due modificazioni l'una stabile l'altra instabile, per trasformarsi in una terza modificazione di maggiore energia interna, la instabile effettuerà la trasformazione a una temperatura più bassa della stabile.* Poste entrambe alla stessa tensione, la temperatura della modificazione instabile sarà inferiore di quella della stabile per la regola 1.

4° *Posto due modificazioni l'una stabile, l'altra instabile, per trasformarsi in una terza modificazione di minore energia interna, la instabile effettuerà la trasformazione a una temperatura più elevata della stabile.* Esempio: solfo fuso metastabile cristallizza in α-solfo a una temperatura più elevata che il β-solfo. Esempio per 3): α-solfo soprariscaldato fonde a più bassa temperatura che il β-solfo.

102. CRISTALLIZZAZIONE DA SOLUZIONI. — Non solo gli elementi, i composti chimici, le soluzioni, le miscele fisiche omogenee sono da

annoverarsi fra gli stati anisotropi, ma anche i miscugli o miscele meccaniche possono avere i caratteri delle sostanze cristallizzate. Questi ultimi a guisa dei conglomerati hanno i loro componenti, che fanno fasi a sè, e nell'equilibrio di contatto seguono la legge delle fasi di Gibb (8), e nell'accrescimento la legge di Curie (10), come appunto si è detto delle associazioni e geminazioni emitrope (28) (29). Nell'associazione o nella dissociazione dei componenti in un miscuglio non vi ha scambio di energia termica, e i componenti per conseguenza trasmettono al miscuglio proprietà additive. Le regole relative alla trasformazione sono applicabili anche ai miscugli. Le miscele fisiche costituiscono fasi uniche e possono trasformarsi in altre modificazioni stabili o instabili secondo l'influenza che vi portano i singoli componenti, come si vedrà nell'isomorfismo.

Le soluzioni possono generare cristalli misti, soluzioni solide o conglomerati a seconda della maggiore o minore analogia che passa fra i singoli componenti.

I componenti delle miscele fisiche e delle soluzioni non possono separarsi nè di nuovo riunirsi senza scambio di energia termica, e le soluzioni in particolare sono caratterizzate da forza osmotica e dal fenomeno della diffusione che con esso è legato.

Dato che per scomporre una soluzione nei suoi componenti A, B, C, ... o per l'operazione inversa sia necessario uno scambio di energia dall'esterno all'interno o viceversa, segue che i *detti componenti entrano nello stato legato con proprietà fisiche diverse da quelle che essi hanno nello stato libero.* Ed in primo luogo *la loro tensione del vapore allo stato legato è minore che allo stato libero a pari temperatura;* se ciò non fosse, si riuscirebbe a separarli e poi di nuovo ricomporli creando energia dal nulla. Segue in secondo luogo che *per trasformare uno dei suoi componenti in una modificazione avente energia interna maggiore o minore, sarà richiesta una temperatura superiore o inferiore in confronto di quella necessaria per trasformarsi, se il componente si trova allo stato libero.*

1. Siano p. e. A e B due componenti formanti una soluzione liquida, i quali possono trovarvisi in vari rapporti da 0 a 100 in peso o in grammi-molecole. Per semplicità si può rappresentare il fenomeno su un piano con coordinate ortogonali, fig. 576, portando sulle ascisse il per cento di A a partire da M_1 e quello di B a partire da M_2, sulle ordinate la temperatura. Nel punto M' la quantità di A e quella di B sono dati nella scala. Il punto di cristallizzazione di A libero è $M_1 t_1$, e quello di B libero è $M_2 t_2$. A misura che si aggiunga ad A una quantità di B, la temperatura di cristallizzazione di A legato si abbassa; nel punto M' essa è $M' t'$, e si otterrà una curva $t_1 t' \vartheta^1$, che rappresenta la *curva di cristallizzazione* o *curva di solubilità di* A *in* B per

tutti i rapporti $A : B$. Altrettanto si ottiene una *curva di cristallizzazione* o *curva di solubilità di* B *in* A, $t_2\, t''\, \vartheta''$ del componente legato B. Le due curve di cristallizzazione si incontrano in e, corrispondente al punto E, ove il rapporto fra i componenti A e B è $M_1 E : M_2 E$. Nella regione del piano ove A predomina su questo rapporto, cristallizza A e la soluzione si arricchisce di B; nella regione all'incontro ove B predomina cristallizza B e la soluzione si arricchisce di A. L'equilibrio stabile sarà raggiunto alla temperatura e, ove la

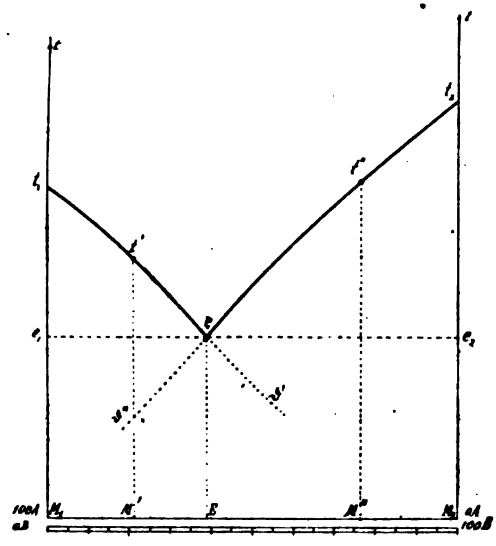


Fig. 576.

cristallizzazione sarà contemporanea di A e B nello stesso rapporto $M_1 E : M_2 E$; e è il punto *eutetico*.

2. Se A e B godono di modificazioni stabili le cui temperature limiti di stabilità sono più basse dell'eutetico, la cristallizzazione non sarà turbata. Le modificazioni di A e B si manifesteranno dopo che A e B saranno completamente separati. Nella fig. 577 è rappresentato un tale caso, supposto che A sia dotato delle modificazioni A_1 e A_2, e B delle modificazioni B_1 e B_2, ove la temperatura limite T_1 della modificazione A, e così quella T_1' della modificazione B, sono più basse di e.

3. Se all'opposto A e B hanno modificazioni le cui temperature limiti di trasformazione oltrepassano l'eutetico, questo sarà necessariamente modificato.

Siano A_1, A_2, A_3, fig. 578, tre modificazioni del componente A, B_1, B_2, B_3 tre modificazioni del componente B, le cui temperature di trasformazione sono rispettivamente T_1, T_2, e T_1', T_2'. Si osservi che T_2 e T_2' sono più alte di e. La curva di cristallizzazione della modificazione A_3 sia $t_1\, a$, quella di B, $t_2\, b$. L'incontro della prima curva con l'orizzontale condotta per T_2 è il punto a; in esso incomincia a cristallizzare la modificazione stabile A_2; e la rispettiva curva di cristallizzazione è p. e. $a\, e$, ove si incontra con quella che si riferisce alla cristallizzazione della modificazione B_2. L'eutetico e si

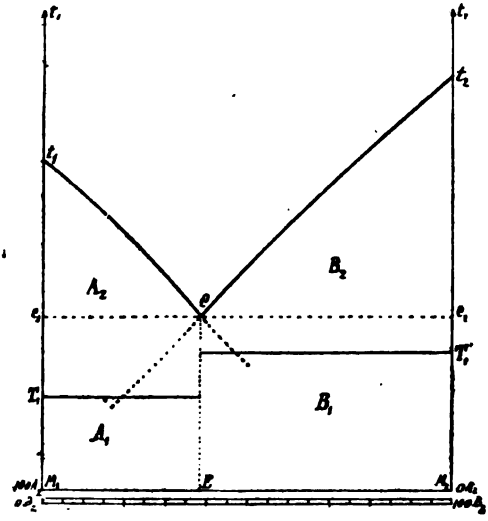


Fig. 577.

trova modificato per rispetto a quello che darebbero le due modificazioni A_3 e B_3 rispettivamente di A e B; ossia il punto eutetico e si riferisce a una soluzione nella quale fanno parte le modificazioni A_2 e B_2 dei due componenti, come se A_3 e B_3 non esistessero. Come esempio può essere riferito il nitrato di ammonio $(NH_4)\,NO_3$, sciolto nell'acqua, che presenta quattro modificazioni stabili:

$\alpha - (NH_4)\,NO_3$ monoclino $= A_4$
$\beta - (NH_4)\,NO_3$ trimetrico $= A_3$
$\gamma - (NH_4)\,NO_3$ dimetrico $= A_2$
$\delta - (NH_4)\,NO_3$ monometrico $= A_1$

Solo la modificazione trimetrica, esistente alla temperatura

ordinaria e analoga a quella del nitrato di potassio, è bene conosciuta perchè può ottenersi in cristalli grandi. Le altre modificazioni si ottengono in un portaoggetti sotto il microscopio, partendo da una temperatura elevata e lasciando successivamente raffreddare. È notevole che durante questa operazione due volte comparisce la stessa modificazione, dimetrica A_2 nella fig. 579, la quale perciò è stabile fra due intervalli di temperatura probabilmente sotto —16° e fra 82°—125°. L'eutetico *e*, che in questo caso si dirà *crioidrico*, si trova a —20°; cosicchè abbassandosi la temperatura cristallizzano successivamente A_1, A_2, A_3, A_4. A_3 arricchendosi la soluzione di acqua; a —20° il rapporto fra nitrato di ammonio e acqua è 17 : 83, e l'acqua cristallizza col nitrato di ammonio in questa stessa proporzione, vale a dire con la presenza del 17 % del sale la temperatura si abbassa da 0° a —20° per potere cristallizzare tutta la massa in un conglomerato.

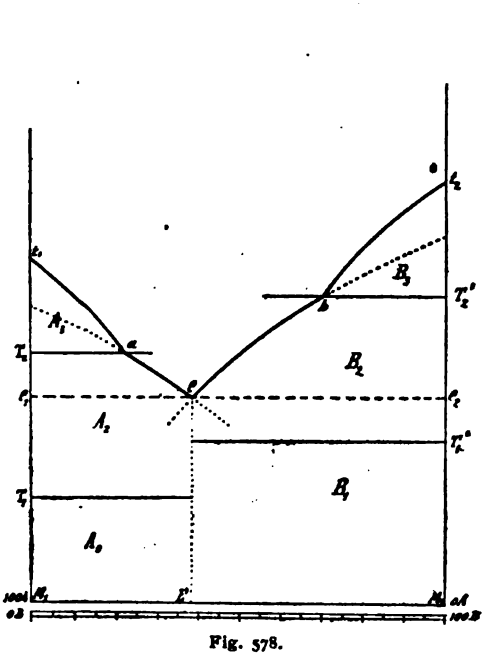


Fig. 578.

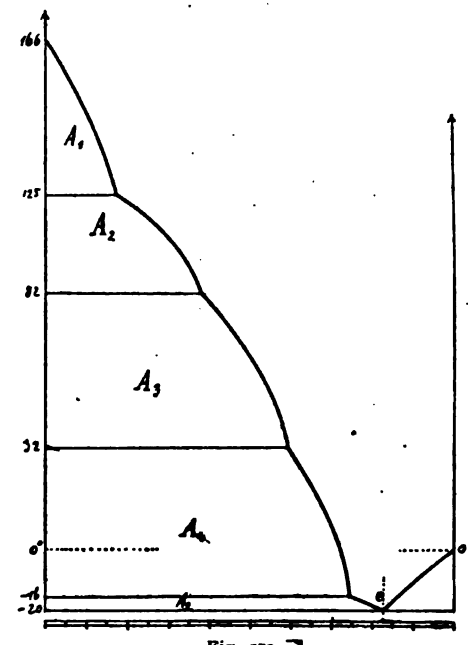


Fig. 579.

4. Se in secondo luogo uno dei componenti *A* e *B* o entrambi, costituenti una soluzione, hanno una o più modificazioni instabili per tutte le temperature l'eutetico stabile sarà accompagnato da

eutetici instabili. Siano A e B due componenti, fig. 580, le cui temperature di cristallizzazione, se isolati, sono rispettivamente $M_1 t_1$ e $M_2 t_2$. E sia A il componente, che gode di una modificazione instabile A_1, la cui temperatura di cristallizzazione è più bassa di $M_1 t_1$; sia essa $M_1 t_1'$. La cristallizzazione di A stabile in soluzione con B procederà seconda la curva $t_1 e$, e quella di B stabile secondo la curva

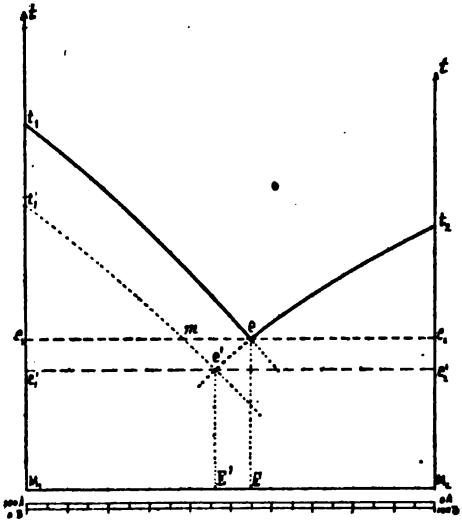


Fig. 580.

$t_2 e$, essendo e l'eutetico di A e B. Ma nello stesso tempo può presentarsi nella cristallizzazione l'instabile A_1 che si forma a una temperatura più bassa di A stabile. La curva di cristallizzazione di A_1 sia $t_1' e'$, che incontra la curva di cristallizzazione $t_2 e$ di B nel punto e' che sarà l'eutetico instabile. E tanti eutetici instabili potranno presentarvisi nella soluzione di A e B quante sono le modificazioni instabili di A e quante quelle di B.

103. ESEMPI DI SOSTANZE POLIMORFE. — Negli esempi che seguono, le modificazioni riversibili (o enantiotrope) sono segnate con $\rightleftharpoons$ per indicare che i loro stati possono essere invertiti e coesistere in equilibrio di contatto; le irriversibili (o monotrope) sono segnate con una sola freccia $\rightarrow$ per indicare che solo una modificazione può passare nelle altre, ed il riverso è escluso.

C. — Diamante modificazione monometrica esacistetraedrica

fig. 337 e 338 → Grafite modificazione trigonale $\alpha = 85°.6$. Il diamante è trasparente, dielettrico con costante 16,47, durezza 10, densità 3.529. La grafite è opaca, bruna, conduttrice elettrica e termica, durezza < 1, densità 2.3.

S. — Solfo-α trimetrico bipiramidale, fig. 83 e 86 ⇄ Solfo-β monoclino prismatico, fig. 62.

Il solfo-α (in natura) ha durezza 1-2, densità 2.07, fonde allo stato metastabile a 110°. Il solfo-β (Mitscherlich) fonde a 120°, e si trasforma nel primo a 96°, densità 1.96.

Solfo-γ monoclino prismatico (Bruhns), solfo-δ monoclino (Muthmann), solfo-ε trigonale (Engel-Friedel), solfo-ζ, forse trigonale (Magnus) o solfo nero metallico sono irriversibili con i primi due, e si formano dal solfo fuso (soprafuso) con raffreddamento rapido.

Se. — Selenio-α monoclino prismatico ⇄ selenio-β monoclino ⇄ selenio-γ trigonale.

Il selenio-α ha la densità 4,5 e corrisponde forse al solfo-β. Il selenio-β ha densità > 4.5 e corrisponde al solfo-γ, infine il selenio-γ o selenio metallico grigio corrisponde al solfo-ζ metallico.

As. — Arsenico trigonale metallico bruno (naturale) ← arsenico metallico nero ← arsenolamprite monoclino ← arsenico giallo monoclino.

Le modificazioni dell'arsenico sono tutte irriversibili. La più stabile è l'arsenico bruno naturale trigonale speculare con densità 4.72; l'arsenico nero ha densità 5.73, l'arsenolamprite 5.4

Sb. — Antimonio trigonale grigio ← antimonio nero monometrico ← antimonio giallo monometrico.

Le modificazioni dell'antimonio sono irriversibili. L'antimonio trigonale metallico grigio corrisponde all'analoga modificazione dell'arsenico, con densità 6.71, l'antimonio esplosivo ha densità 5.78. Raffreddando rapidamente i vapori di antimonio metallico, cristallizza l'antimonio nero, che forse è identico all'antimonio esplosivo. Con raffreddamento rapido sotto —90° si ottiene l'antimonio giallo simile al giallo arsenico, oltremodo instabile.

Sn. — Stagno grigio (forse monometrico) ⇄ stagno tetragonale ⇄ stagno trimetrico.

Le tre modificazioni dello stagno hanno limiti di stabilità. Il primo, poco noto, è stabile fino a 20°, il secondo tetragonale con densità 7.29 è stabile fra 20°-172°, il terzo trimetrico con densità 6.5 è stabile fra 172°-232°. Sopra 232° lo stagno è amorfo liquido.

HgJ_2. — Modificazione gialla trimetrica ⇄ modificazione rossa dimetrica. La prima con la densità 5.92, la seconda 6.297; quella è stabile sopra 126°, questa sotto.

As_2O_3. — Claudetite modificazione monometrica ← arsenolite modificazione monoclina.

Non è ben chiaro se le due modificazioni siano riversibili. La prima stabile ha densità 4.15, la seconda, monoclina prismatica, densità 3,7, ha costanti vicine a quelle di cristalli trimetrici. Si forma a temperatura elevata per sublimazione.

La modificazione amorfa ha la densità 3.71.

Sb_2O_3. — Senarmontite modificazione monometrica ← Valentinite modificazione trimetrica.

Anche qui, come nella precedente sostanza, non è ben chiaro se le due modificazioni siano riversibili. La prima stabile ha la densità 5.3, la seconda trimetrica con costanti pari a quelle dell'arsenolite ha densità 5.6 e si forma a elevata temperatura.

Non è escluso che la Valentinite sia monoclina come l'arsenolite, e che perciò la sua apparente simmetria sia dovuta a mimesia (**30**).

SiO_2. — Quarzo modificazione trigonale ⇄ tridimite modificazione trimetrica ⇄ cristoballite modificazione dimetrica.

Pare che queste tre modificazioni abbiano limiti di stabilità, onde possono essere riversibili.

Il primo con densità 2.65 è otticamente attivo, il secondo ha densità 2.326, il terzo 2.340.

TiO_2. — Rutilo I modificazione dimetrica ← Brookite modificazione trimetrica ← anatasio II modificazione dimetrica.

Queste tre modificazioni si trovano allo stato metastabile, ma possono conservarsi stante la loro rigidità (attrito interno) come avviene in molti minerali. Il rutilo ha densità 4.25 e durezza 6-7, la Brookite densità 4.06 e durezza 5-6, l'anatasio densità 3.84 e durezza 5-6. Ci sono autori (Groth) che ammettono una polimerizzazione nel rutilo supponendo che la sua molecola sia Ti_2O_4, ed ottenendo così una analogia con lo zircone $ZrSiO_4$. Ma questo modo di vedere non consegue dall'esperienza, ed in secondo luogo Si non ha analogia con Ti.

Cu_2S. — Calcosina modificazione trimetrica ⇄ solfuro ramoso modificazione monometrica, la prima con densità 5.7—5.8, la seconda 5.65.

ZnS. — Blenda modificazione monometrica-esacistetraedrica fig. 339-342 ← Wurtzite modificazione esagonale-piramidale fig. 266, entrambi con densità e durezza quasi eguali, ma la blenda è assolutamente dielettrica, la Wurtzite conduttrice.

HgS. — Metacinnabarite modificazione monometrica-esacistetraedrica → cinnabro (cinnabarite) modificazione trigonale-trapezoidale, $\alpha = 92°.30'$, la prima con densità 7.81 la seconda 8.09. Il cinnabro si forma anche per sublimazione, ed è quindi stabile a temperatura alta .

FeS_2. — Pirite (gialla) modificazione monometrica-pentago-

nale fig. 318-325, 365 ← marcasite (bianca, pirite pettinata) modificazione trimetrica, fig. 97, 384, la prima con densità 5.00—5.18, la seconda 4.85—4.88. Groth vuole vedere in queste due modificazioni una isomeria invece di dimorfia.

$Ca\,CO_3$. — Calcite modificazione trigonale-scalenoedrica, fig. 131-143 ← aragonite modificazione trimetrica, fig. 89, la prima con densità 2.713, durezza 3, la seconda 2.95, e risp. 3-4. L'aragonite si trasforma facilmente in calcite con riscaldamento, ma il riverso non è possibile.

Ag J. — Jodirite (jodite) modificazione esagonale-piramidale, fig. 267 ⇄ modificazione monometrica (pastosa) plastica (6). Le densità sono rispettivamente 5.67 e 5.77. Il punto di trasformazione sembra essere 146°.

$(NH_4)\,NO_3$. — α modificazione trimetrica I ⇄
— β modificazione trimetrica II ⇄
— γ modificazione trigonale ⇄
— δ modificazione monometrica.

Le densità e gli intervalli di temperatura di esistenza di queste quattro modificazioni sono:

α	d = 1.6560	0°–32°	
β	1.6021	32–83	(crist. pastosi) (6)
γ	1.6093	83–124	
δ	?	124–168	

L'ultima si forma dalla sostanza in fusione e passa successivamente nelle altre per raffreddamento. Viceversa la prima cristallizza da una soluzione satura a temperatura ordinaria, e si trasforma poi successivamente nelle altre modificazioni per alzamento di temperatura.

$Na\,Cl\,O_3$. — Modificazione monometrica-tetraedrica ← modificazione trigonale-romboedrica → modificazione trimetrica o monoclina. La prima è otticamente attiva, fig. 355, 570.

$Mg\,SO_4 + 7$ aq. — Epsomite modificazione trimetrica-bisfenoidale ← modificazione monoclina prismatica.

La prima otticamente attiva con densità 1.677 si forma in soluzione satura, la seconda con densità 1.691 cristallizza solo in soluzione soprasatura.

Questa seconda modificazione labilissima è conservabile se col magnesio vi sia del ferro (cristalli misti).

$As\,O_4\,Na\,H_2 +$ aq. — Modificazione trimetrica con densità 2.670 ← modificazione monoclina.

$Al_2 Si O_5$. — Disteno modificazione triclina ← andalusite I modificazione trimetrica ← II modificazione trimetrica. La prima con densità 3.5-3.7 è la più stabile; le altre due hanno circa la densità 3.3, ma si distinguono per altre proprietà fisiche specialmente ottiche.

Groth suppone che il disteno sia un isomero delle altre due modificazioni, basandosi sul fatto che esso si comporta per rispetto alle azioni chimiche in modo affatto diverso dalla Sillimanite e andalusite. Ma finchè le tre modificazioni danno soluzioni o fusioni eguali, l'isomeria è fuor di luogo.

$K Al Si_2 O_6$. — Leucite modificazione trimetrica ⇄ modificazione monometrica, fig. 413. Il punto limite di queste due modificazioni è 560°, sopra del quale è stabile la modificazione monometrica.

$C_4 H_4 O_6 Tl_2$. — Modificazione trigonale con densità 4.84 ⇄ modificazione monoclina con densità 4.74.

Benzoato di colesterile. Cristalli solidi sotto 145° ⇄ cristalli fluenti (molli) nell'intervallo 145°-178°.

Azossifenetolo. Modificazione solida ⇄ modificazione liquida nell'intervallo 137°-168°.

Azossianisolo $N_2 O_3 (C_6 H_4)_2 (CH_3)_2$ modificazione solida ⇄ modificazione liquida nell'intervallo 116°-134°.

LETTERATURA AL CAPITOLO X.

FRED. WALLERANT, *Cristallographie*. Paris, 1909.

O. LEHMANN, *Molekularphysik*, 1889.

A. ARZRUNI, *Physik. Chemie der Kristalle*, 1893.

P. GROTH, *Einleitung in die chem. Krystall.*, 1904.

A. FOCK, *Einleitung in die chem. Krystall*, 1888.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Die heterogenen Gleichgewichte*, ecc., 1904.

J. W. RETGERS, *Ueber die Dimorphie des Natriumschlorats*, ecc. « Zeit. f. phys. Chemie », 1889, 4, 1890, 6, 1894, 15.

E. MITSCHERLICH: I classici lavori di Mitscherlich sono raccolti in una edizione posteriore. Berlino, 1896.

G. TAMMANN, *Kristallisiren und Schmelzen*. Lipsia, 1903.

V. ROTHMUND, *Ueber den Umwandlungspunkt einer festen Lösung*. « Zeitschr. f. physik. Chem. », 1897, 24, 705.

O. LEHMANN, *Flüssige Kristalle*. Leipzig, 1904.

— *Stoffe mit drei flüssigen Zuständen*. « Zeit. f. phys. Chemie », 1906, 56, 750.

D. VORLANDER, *Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen*.

W. SCHWARZ, *Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Unwandlungen polymorpher Körper*, 1892.

K. SCHAUM, *Die Arten der Isomerie*, 1897.

G. BRUNI, *Sulla differenza fra polimorfismo e isomeria chimica*. « Rendiconti Acc. Lincei », 1902, I, 386.

G. BRUNI e A. CALLEGARI, « Rendiconti Acc. d. Lincei », 1904, I, 481.

C. VIOLA, *Sul punto di trasformazione fra modificazioni riversibili*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 1918, II, 107.

Vedi inoltre i molteplici lavori sul polimorfismo di H. Dufet, G. Wyrouboff, B. Gossner, D. Gernez, Mallard, Le Chatellier, Wallerant, Bellati e Lussana, Gaubert, Marais.

CAPITOLO XI

Relazioni chimico-fisiche dei cristalli.

104. SERIE EUTROPICHE. — Si possono ordinare gli elementi chimici in serie secondo la loro affinità come sono i gruppi nel sistema periodico Mendelejew-Brauner, e si ottiene una analogia fisica e cristallina di essi, che si mantiene ove si mantenga la differenza fra i pesi atomici, come p. e.:

	Peso atomico	Sistema cristallino, Mod. metallica	Sfaldatura	Densità	Punto di fusione alla pressione ordinaria	Ebollizione o sublimazione	Calorico specifico	Durezza
As	75.0	trigonale α 85°.38′	$c\{111\}$ perfetta	5.727	—	450°	0.083	3 ½
Sb	120.2	trigonale α 86°.58′	$c\{111\}$ perfetta	5.71	440° C	1300°	0.050	3 ½
Bi	208.0	trigonale α 87°.34′	$c\{111\}$ perfetta	9.76	268.3 »	1700°	0.030	2 ½

	Peso atomico	Sistema cristallino	Densità	Durezza	Punto di fusione	Punto di ebollizione	Calorico specifico
Li	7.0	monometrico?	0.534	0.6	186° C	800°	0.94
K	39.097	monometrico?	0.860	0.5	62.5	757°	0.17
Rb	85.448	monometrico?	1.53	0.3	38.5	696°	0.08
Cs	132.823	monometrico?	1.87	0.2	26.5	670°	0.05

Nelle seguenti tabelle, secondo il sistema di Mendelejew, sono disposti gli elementi in serie eutropiche (disposti in colonne e in gruppi).

TABELLA *A*.

Gruppo I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7.0	Be 9.1	B 11	C 12	N 14.01	O 16.0	F 19	—
K 39.15	Ca 40.09	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.06	G 52.0	Mn 54.93	Fe Ni Co 55.85 58.68 58.9
Rb 85.45	Sr 87.63	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 93.05	Mo 96.0	—	Ru Rh Pd 101.7 102.9 106.5
Cs 132.81	Ba 137.37	La 139.0	Ce 140.25	terre rare		—	—
—	— 170.?	Yb 172	— 176.?	—	W 184.0	—	Os Ir Pt 190.9 193.1 194.8
—	Ra 225	— 226.?	Th 232.7	—	U 238.5	—	—

TABELLA *B*.

Gruppo I	II	III	IV	V	VI	VII
Na 23.00	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.07	Cl 35.46
Cu 63.57	Zn 65,37	Ga 69.0	Ge 72.5	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92
Ag 107.88	Cd 112.4	In 114.8	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.6	J 126.92
—	—	—	—	—	—	—
Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.0	Pb 207.1	Bi 208.0	—	—

Anche le proprietà fisiche dei composti di queste serie variano secondo un determinato ordine quando il resto dei loro pesi molecolari rimane lo stesso o quasi. Esse o aumentano regolarmente col peso molecolare, o diminuiscono, di guisa che le serie eutropiche comprendono tutte le proprietà fisiche e cristallografiche indistintamente; e basta perciò determinare una serie eutropica per una o due proprietà fisiche, che essa vale, almeno in generale, per tutte le proprietà fisiche e cristallografiche. Veramente serie eutropiche per i composti sono note in limiti abbastanza ristretti; ma è avvenire della cristallografia di spingere questo studio con la massima alacrità.

Gli elementi di una serie eutropica che possono essere sostituiti nei composti, senza che questi cessino di far parte di una serie eutropica si dicono *vicarianti*. Così sono vicarianti Li, K, Rb, Cs, specialmente i tre ultimi in tutti i composti. Talvolta gli elementi sono vicarianti in composti complessi, e non lo sono in composti semplicissimi, o viceversa.

Importante è la serie eutropica seguente riferita a cloruri monometrici:

Composti	Peso molecolare M	Densità d	Volume molecolare $V = M : d$	Solubilità in 100 p. di aq	Indice di rifrazione per luce Na	Dispersione
K Cl	74.6	1.990	37.04	32.66	1.4897	0.0111
Rb Cl	120.9	2.806	43.08	93.0	1.4936	0.013
Cs Cl	168.5	3.99	42.23	179.7	1.6418	0.146

Non meno importante è la serie dei carbonati trimetrici:

Composti (minerali)	Sistema cristallino	Peso molecolare M	Densità d	Volume molecolare $V = M : d$	Solubilità in 100.000 aq	Fusibilità	Calore specifico
Aragonite $Ca\,CO_3$	trimetrico	100.1	2.95	33.93	0.1	—	0.2000
Stronzianite $Sr\,CO_3$		147.6	3.74	39.46	1.0	226°	0.1445
Witterite $Ba\,CO_3$		197.4	4.32	45.70	0.25	795	0.1078

La cerussite $Pb\,CO_3$ non entra in questa serie per varie proprietà fisiche.

Talvolta gli elementi di una serie eutropica vicariano con elementi di altra serie p. e. Mn con Cl in taluni composti, Mg con Fe, Ti con Si e Zr ecc.

105. SERIE MORFOTROPICHE. — Con la sostituzione di elementi vicarianti, i composti, rimanendo nella stessa serie eutropica, non variano sensibilmente nelle loro proprietà fisiche e cristallografiche. Con la sostituzione di altri elementi o gruppi di essi le variazioni possono essere più notevoli, e possono essere graduali se le sostituzioni sono graduali.

Ogni variazione nella struttura cristallina, negli angoli e parametri fondamentali in dipendenza con la variazione molecolare è una morfotropia.

Ogni variazione chimica corre parallela all'azione morfotropica; ovvero *ogni variazione chimica corrisponde a una deformazione morfotropica.*

Sostituendo il gruppo NH_4 agli atomi K, Rb, Cs nei perclorati, il sistema cristallino e la simmetria non cambiano. Una variazione piccolissima si nota nei parametri, e naturalmente nel peso molecolare:

Composti	Sistema trimetrico $a : b : c$	Peso molecolare M	Densità d	Volume molecolare $V = M : d$
$K Cl O_4$	0.7817 : 1 : 1.2792	138.74	2.524	55.0
$Rb Cl O_4$	0.7967 : 1 : 1.2879	185.09	3.014	61.4
$Cs Cl O_4$	0.8173 : 1 : 1.2976	232.45	3.327	69.87
$NH_4 Cl O_4$	0.7932 : 1 : 1.2808	117.672	1.952	60.28

Interessante è la sostituzione di Na con Ca e di N con C come nel seguente gruppo:

Composti	Sistema cristallino	Angolo fondamentale	Peso molecol. M	Densità d	Volume molecolare $V = M : d$
Calcite $CaCO_3$	trigonale	$\alpha = 74°.55'$	100.00	2.712	36.87
Salnitro $Na NO_3$	trigonale	$73°.27$	85.01	2.271	37.43

Oltremodo interessanti sono le sostituzioni nei composti organici in relazione con le variazioni fisiche e cristallografiche derivanti. Sopratutto importante è il benzolo, i prodotti allogenici di sostituzione del benzolo, fenolo e dei nitroderivati studiati ultimamente da Repossi e da Artini. Valga qui questa semplice serie:

Composti	Sistema cristallino	$NO : \bar{1}10$
Benzolo $C_6 H_6$	trimetrico	83°.30'
Benzolo biclorato $C_6 H_4 Cl_2$	monoclino	81°.20
Benzolo tetraclorato $C_6 H_2 Cl_4$	monoclino	83°.40
Dinitrofenolo $C_6 H_3 OH (NO_2)_2$	trimetrico	74°.00
Dinitrobromofenolo $C_6 H_2 Br OH (NO_2)_2$	monoclino	73°.30

Con la sostituzione di K a Ca ed N a C si ottiene il seguente risultato:

Composti	Sistema cristallino	Rapporti fondamentali $a : b : c$	Peso molecolare	Densità
Aragonite $Ca CO_3$	trimetrico	0.6224 : 1 : 0.7205	100.	2.93
Salnitro $K N O_3$	trimetrico	0. 591 : 1 : 0.701	101.11	2.11

Serie morfotropiche si ottengono con lo scambio dell'ossigeno e del solfo in varie combinazioni minerali, p. e.:

Composti	Rapporti fondamentali $a : b : c$	Angolo fondamentale β	Sfaldatura
Sb_2O_3	1.1741 : 1 : 1.0100	90°	{010}
Sb_2S_3	0.9926 : 1 : 1.0179	90°	id.
Bi_2O_3	0.8165 : 1 : 1.0640	90°	id.
Bi_2S_3	0.968 : 1 : 0.985	90°	id.
As_2O_3	1.2120 : 1 : 1.0335	87.3	id.
As_2S_3	0.9240 : 1 : 1.0524	90°	id.

Una sostituzione opportuna e ordinata può dimostrare il successivo passaggio da una struttura ad altra struttura cristallina, da una simmetria ad altra simmetria, e persino da un sistema cristallino ad altro sistema con piccola variazione di angoli, come si osserva in certe serie isomorfe (**107**). Siffatto studio sistematico, più esteso di quanto non è stato fatto fino ad ora, potrà un giorno risolvere il problema più difficile, che mai la cristallografia abbia compreso nel suo campo di indagini, cioè le relazioni fra costituzione chimica e struttura o strutture se i composti sono polimorfi.

106. ISOMORFISMO. SUNTO STORICO. — Prima ancora che si addivenisse alla costruzione di serie eutropiche, si conoscevano certe affinità e proprietà, mediante le quali si potevano avvicinare due o più gruppi cristallizzati, che si dissero *isomorfi*.

Mitscherlich (1819) studiando i fosfati e gli arseniati alcalini (K, NH_4), credette di constatare che questi composti, chimicamente analoghi, avessero le stesse forme cristalline. Ottenendo dippoi analoghi risultati da carbonati e solfati fu condotto a pronunciare una nuova proprietà fra i corpi, che chiamò *isomorfismo: un egual numero di atomi o gruppi di atomi, se riuniti nella stessa maniera, generano egual forma cristallina, la quale non dipende dalla natura degli atomi o gruppi di atomi, ma dal loro numero e dal modo del loro legame*. Mitscherlich ordinò le esperienze di Beudant (1818) sui solfati di Fe, Zn, Cu, e concluse che la *analogia chimica ed eguaglianza cristallografica vanno di pari passo con la proprietà nei corpi isomorfi di mescolarsi in tutti i rapporti*. Circa l'importanza per la chimica dell'isomorfismo risulta dalle stesse parole di Mitscherlich: « poichè i sali « neutri dell'acido selenico sono isomorfi con i sali neutri dell'acido « solforico, si può determinare la costituzione dell'acido selenico e « dei suoi sali secondo la legge dell'isomorfismo ».

Mitscherlich fu l'esponente di numerosissime esperienze intraprese da lui, Hauy, Beudant, Romè de Lisle, Bernardi, J. N. Fuchs e altri. Ma la definizione data da Mitscherlich dell'isomorfismo sol-

levò obbiezioni e discussioni per parte di numerosi cristallografi e chimici, fra i quali è da notarsi principalmente Dumas, Mallard, Wyrouboff, Klein, Hiordal, Kuster, e fino ai nostri giorni Paternò, Lehmann, Tschermak, Becke, Groth, Retgers, Gossner ecc. Le obbiezioni mossero da due ragioni principalissime: in primo luogo perchè non appariva distinto il nesso fra i caratteri dell'isomorfismo intravveduti da Mitscherlich, ed in secondo luogo perchè il sostantivo *analogia*, esteso indi alle forme cristalline, poichè di assoluta eguaglianza negli angoli e nelle costanti non si poteva nemmeno pensare, ingenerava una indeterminatezza, su cui ogni naturalista poteva esercitare il suo modo di vedere.

Invero diverse sostanze si mescolano in rapporti continui come le coppie $PbS - Ag_2S$, $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ ecc. senza che vi sia alcunchè di analogia chimica; onde parecchi autori, fra cui principalmente lo Tschermak, interpretarono l'analogia elasticamente, supponendo che Ca potesse vicariare con Na, Al con Si. Circa le forme cristalline delle sostanze isomorfe, che dovrebbero essere assolutamente identiche, secondo Mitscherlich, da cui il nome di isomorfismo, risultò che, tranne nel monometrico, le forme dei corpi isomorfi sono vicinissime fra di loro, come già Wollaston (1808) dimostrò nei cristalli presi per base da Mitscherlich nella definizione dell'isomorfismo. Di più certe sostanze non isomorfe cristallizzano in forme assolutamente vicine come calcite con salnitro sodico e argento rosso, o aragonite con salnitro potassico; dove che forme molto meno vicine fra di loro si trovano in sostanze assolutamente analoghe, perciò di carattere isomorfo, come nelle singole specie dei pirosseni.

Il *carattere della miscibilità* istituito da Mitscherlich per le sostanze isomorfe, non è meno incerto degli altri due, poichè rare volte le sostanze si mescolano fra di loro in tutti i rapporti senza limiti, mentre moltissime sono quelle che si mescolano in quantità piccolissime. Da siffatte discussioni è risultato in ultima analisi che i tre caratteri utilizzati da Mitscherlich per definire l'isomorfismo:

1° analogia chimica;
2° analogia cristallografica;
3° miscibilità continua,

sono incerti ed elastici, onde ulteriori esperienze si richiedevano per stabilire con più fondamento una proprietà fra sostanze allo stato cristallizzato, che certamente fu ravvisata da Mitscherlich.

Un secondo periodo nella storia dell'isomorfismo sembrava iniziarsi con i lavori importanti di Dufet e Retgers, Lavenir, Wyrouboff, relativi alle proprietà fisiche dei cristalli misti; con che *due o più composti sono tra loro isomorfi, se le loro miscele variano con continuità,*

e le loro proprietà fisiche in funzione continua delle loro concentrazioni. Il torto di Retgers e in parte anche di Dufet fu di avere dato unicamente peso alle proprietà meccaniche e ottiche, trascurando quasi ogni chimica e cristallografica analogia. Con misure accurate essi poterono stabilire che le proprietà fisiche, specialmente le densità e le proprietà ottiche, sono funzioni lineari o *additive* delle concentrazioni. In base a questa *additività* si venne al concetto che le miscele di isomorfi sono miscugli meccanici, dove i componenti isomorfi, che vi prendono parte, entrano nel legame con proprietà fisiche non diverse da quelle che essi hanno allo stato libero, ossia senza contrazione o dilatazione. Non così furono le vedute di Mallard e Wyrouboff, guidati anch'essi, come Retgers, da risultati sperimentali. Intanto Pockels dimostrò che le proprietà ottiche dei cristalli misti non giustificano qualsiasi ipotesi sulla natura dei cristalli misti, siano essi miscele fisiche, siano essi miscugli meccanici, come Michel-Levy voleva per i singoli feldispati.

Gossner con misure accuratissime sulle densità, non meno di quelle di Retgers, relativamente ai cristalli misti, tralasciando il preconcetto della additività, ritornò sui passi di Mallard. D'altra parte la miscibilità continua come fondamentale carattere per definire e riconoscere l'isomorfismo, secondo Retgers, perdette il suo vero valore con le esperienze di Retgers stesso, il quale constatò per primo *lacune nella miscibilità continua;* anzi risultò in seguito essere più frequenti i casi di lacune nella miscibilità continua, di quello che miscibilità continua senza limiti; e l'elasticità di questo criterio per la definizione dell'isomorfismo non ebbe confine. Retgers ricorse per ciò di nuovo all'analogia chimica, includendo il carattere cristallografico nelle proprietà fisiche, e ritornando per conseguenza all'isomorfismo di Mitscherlich, che con il vocabolo analogia tutto e niente definiva.

Nernst fu dello stesso parere di Retgers, ma pensò che convenisse fermarsi non sulla definizione dell'isomorfismo, ma sul *grado di analogia*, maggiore o minore secondo il maggiore o minore grado della miscibilità, trascurando momentaneamente le anomalie quali p. e. nelle coppie NH_4Cl — $FeCl_3$ e C_6H_6 — J. Per la prima volta Nernst accentua la *struttura cristallina* come carattere fondamentale dei corpi isomorfi, che possono mescolarsi in rapporti cospicui aventi intimità fisica e chimica.

Con la restrizione, dovuta ad altri oltrechè a Groth, essere corpi isomorfi solo quelli che generano cristalli misti in tutti i rapporti senza intervalli dei componenti, si viene ad escludere gruppi importantissimi fra sostanze, che hanno una ricca parentela fisica e chimica. Con l'allargamento dovuto a Retgers e recentemente a Gossner.

essere corpi isomorfi tutti i corpi aventi miscibilità continua interrotta da lacune o no, si includono sostanze in gruppi isomorfi, le quali sono ben lontane da qualsiasi analogia, di cui Wallerant osservò giustamente essere una di esse non altro che *impurità* dell'altra o viceversa.

Un *terzo periodo* nella storia dell'isomorfismo incomincia a manifestarsi con la scuola di van t'Hoff, quando questi, riprendendo l'idea di Lecoq de Boisbaudran, osservò essere i cristalli misti *soluzioni solide* di due o più isomorfi, la formazione delle quali segue la legge di Gibb, come tra fasi riversibili in equilibrio di contatto. Dall'idea basata sull'additività di Retgers che i cristalli misti fossero miscugli meccanici, all'idea di soluzioni solide di Boisbaudran, non sembrava possibile uno stato intermedio, omogeneo, che pure si trova latente nelle opere di Mallard prima e di Wyrouboff poi. Nei miscugli meccanici accade che i componenti possono essere divisi gli uni dagli altri senza scambio di energia termica. Ma la quantità di calore interno o totale nei cristalli misti non è additiva delle quantità calorifiche corrispondenti dei loro componenti; ciò fu dimostrato da Sommerfeld, il quale per conseguenza suppose di avere risoluto il problema in favore delle soluzioni solide. Ma ci sono le miscele fisiche omogenee, senza essere soluzioni, nelle quali i singoli componenti non possono essere disgiunti dagli altri senza consumo o guadagno di energia calorifica, precisamente come nelle soluzioni; ad esse sono applicabili i risultati di Sommerfeld senza restrizione. La differenza fra miscele fisiche omogenee e soluzioni è questa: che ivi mancano la diffusione e la forza osmotica, qui esse non possono mancare. Se i cristalli misti sono miscele fisiche omogenee, come immaginava Mallard, a cui anche Gossner si associa, essi si accordano con la struttura cristallina, venuta alla luce con le esperienze di Laue e dei Bragg (**16**), ove nè diffusione nè forza osmotica sono compatibili. Con ciò nulla si oppone che soluzioni solide non esistano, specialmente, nei solidi amorfi, e nei cristalli, quando le impurità, le diluizioni, le sostanze coloranti ecc. si trovino in quantità tenuissime. Si è osservato a proposito del fenomeno della diffusione nei cristalli, che i *feldispati zonati*, cioè cristalli ricoperti successivamente di accrescimenti paralleli di costituzione feldispatica diversa, si sono mantenuti tali nelle rocce dopo migliaia d'anni dalla loro cristallizzazione nelle rocce massicce, senza che il fenomeno della diffusione abbia fatto un passo per conguagliare la pasta feldispatica in un'unica composizione, tale essendo il risultato dell'esperienza.

Le esperienze di Tammann, Roozeboom, Bodländer, Sommerfeld, Le Chatelier, Bruni, Gossner e altri con la guida della chimica fisica, prescindendo da qualsiasi ipotesi sulla natura dei cristalli misti isomorfi, iniziano il *quarto periodo* nella storia dell'isomorfismo.

107. Assi topici. — Nella costruzione così delle serie eutropiche come di quelle morfotropiche e di sostanze isomorfe vien fatto di paragonare fra di loro le strutture dei cristalli. Finchè le strutture siano determinabili con la diffrazione della luce-Röntgen (**16**) attraverso o sopra le lamine dei cristalli, il paragone delle strutture cristalline è ovvio; ma quando la tecnica di questo nuovo ramo sperimentale non raggiunge il desiderato effetto, è forza, come unico rimedio, ricorrere ad indizi. Quivi entra in vigore il volume molecolare V e gli assi topici, χ, ψ, ω, immaginati come termine di paragone da Poletik (1858), Becke (1893), Muthmann (1894). La struttura cristallina risulta da atomi, o gruppi atomici ordinati in tre serie nello spazio, come è idealmente rappresentato nella fig. 14 (**16**). Le minime distanze fra atomi a', b', c' nelle direzioni rispettive x, y, z determinano un parallelopipedo, fig. 581. Posto α, β, γ gli angoli fondamentali yz, zx e xy

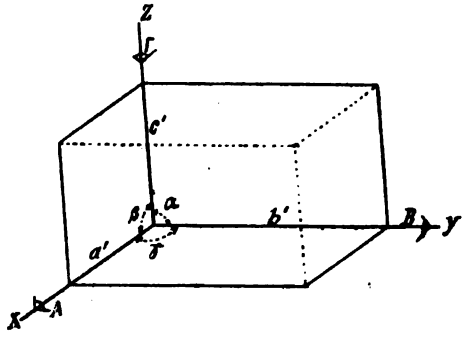


Fig. 581.

e A, B, Γ gli angoli diedri delle facce fondamentali, il volume di tale parallelopipedo elementare è

$$v = a' b' c' \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} A,$$

che moltiplicato per la densità d del cristallo dà il peso p. D'altra parte posto M il peso molecolare, lo stesso volume, non contenendo più di una molecola, si ottiene dividendo M per d

$$V = \frac{M}{d},$$

ma in unità diversa di v, poichè l'unità di misura di M è la 16ª parte dell'atomo dell'ossigeno. V dunque è proporzionale a v, sicchè si scriverà, introducendo un coefficente,

$$V = \varkappa\, a' b' c' \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} A.$$

Di più a', b', c' possono essere paragonati ai parametri fondamentali a, b, c del cristallo determinati dalla faccia unitaria, scelta convenientemente secondo la legge di Curie e Hauy. Potremo dunque fare

$$a' = Ca, \qquad b' = Cb, \qquad a' = Cc.$$

Per conseguenza

$$V = \varkappa C^3 abc \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\gamma \operatorname{sen} A$$

ossia

$$C \sqrt[3]{\varkappa} = \sqrt[3]{\frac{V}{abc \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\gamma \operatorname{sen} A}}$$

Se si trattasse di avere i valori assoluti di $a'\,b'\,c'$, la costante $\sqrt[3]{\varkappa}$ dovrebbe essere determinata, almeno approssimativamente, con i vari metodi che danno la distanza assoluta fra gli atomi, gruppi di atomi o molecole. Ma nel caso che ci riguarda trattandosi di uno studio comparativo, è indifferente quale sia l'unità adottata; si può perciò trascurare $\varkappa$, e si ha allora

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi = \sqrt[3]{\dfrac{a^2}{bc}\, V^1}, \\ \psi = \sqrt[3]{\dfrac{b^2}{ca}\, V^1}, \\ \omega = \sqrt[3]{\dfrac{c^2}{ab}\, V^1}; \end{array} \right\} \qquad 94)$$

essendo χ, ψ, ω proporzionali rispettivamente ad $a'\,b'\,c'$ e a, b, c e

$$V^1 = [V : \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\gamma \operatorname{sen} A] \qquad 95)$$

Le quantità χ, ψ, ω così determinate si chiamano *assi* o *parametri topici*, che sono indipendenti dalla costante di proporzionalità C fra a, b, c. La loro unità è la stessa con cui si misurano i volumi molecolari e quindi anche i pesi molecolari.

La simmetria, le facce fondamentali, le sfaldature, il volume molecolare, gli assi topici e gli angoli fondamentali sono gli elementi da cui concludere sulla struttura di un cristallo.

Tolgo dall'Artini le costanti di alcuni derivati del benzolo che possono essere paragonati fra di loro, e dei quali si può affermare che hanno la stessa struttura.

Composti	Sistema triclino assi topici χ	ψ	ω	V volume molecol.	Punto di fusione
$C_6 H_2 NO_2 Cl Cl Cl$	7.8437,	6.3126,	2.7002	125.29	72°.5 C
$C_6 H_2 NO_2 Cl Cl Br$	7.5809,	6.3796,	2.8404	130.63	82.°4
$C_6 H_2 NO_2 Cl Br Cl$	7.5634,	6.4565,	2.8119	130.44	88.°
$C_6 H_2 NO_2 Br Br Cl$	7.6941,	6.5837,	2.8250	132.75	97.°2
$C_6 H_2 NO_2 Br Cl Br$	7.5734,	6.3461,	2.8651	131.59	92.°
$C_6 H_2 NO_2 Br Br Br$	7.7316,	6.5834,	2.8527	138.37	112.°

e la serie parallela seguente:

Composti	Sistema monoclino assi topici χ	ψ	ω	V volume molecol.	Punto di fusione
$C_6 H_2 NO_2 Cl Br Cl$	4.7799,	5.1805,	5.2665	130.44	88.°
$C_6 H_2 NO_2 J J J$	4.7754,	5.7699,	5.5664	133.35	167.°
$C_6 H_2 NO_2 J Cl J$	4.6156,	5.6723,	5.5293	144.75	110.°
$C_6 H_2 NO_2 J J Br$	4.7239,	5.7719,	5.3970	147.10	146.5

108. ISOMORFISMO. DEFINIZIONE. CRISTALLI MISTI. — *Due o più sostanze nello stato cristallizzato sono isomorfe, se hanno la stessa struttura, le stesse dimensioni e gli stessi angoli fondamentali, che la individuano.*

Se le strutture di due corpi sono le stesse, e per di più sono le stesse anche le dimensioni $a' b' c'$ o χ, ψ, ω (assi topici) e gli angoli fondamentali α, β, γ, i due corpi non differiranno fra di loro nè dal punto di vista chimico nè nelle loro proprietà fisiche; ed inoltre durante il loro accrescimento potrà l'uno di essi sostituire l'altro, poichè la struttura dell'uno non sarà che la continuazione dell'altro. La condizione così posta di due corpi per essere isomorfi, comprende dunque i caratteri di *analogia chimica, fisica, cristallografica* e di *mescersi in rapporti continui.*

La sola condizione di eguale struttura non sarebbe sufficente per la definizione dell'isomorfismo; vi si richiede necessariamente anche la densità interna, poichè le strutture cristalline sono in numero limitato, cioè 230, mentre i composti sono quasi illimitati.

Si tratta di esaminare in quale maniera due corpi eterogenei dalla stessa struttura possono avere le stesse dimensioni e gli stessi angoli fondamentali. Isolatamente, allo stato libero, le loro dimensioni e gli angoli fondamentali non possono essere e non sono generalmente eguali. Consideriamo l'accrescimento di due corpi che possono cri-

stallizzare contemporaneamente in eguali condizioni di ambiente; siano V_1 e V_2 i loro volumi, E_1 ed E_2 le loro tensioni superficiali minime; per l'equilibrio stabile si ha precisamente per la legge di Curie (**10**), la relazione 2*a*):

$$V_1 : V_2 = E_1 : E_2, \qquad 2a)$$

ossia se le energie superficiali sono eguali, lo sono anche i loro volumi. Ma energia superficiale in eguale condizioni d'ambiente equivale a densità superficiale, e perciò posto eguale accrescimento di volume, risulta eguale densità superficiale ossia eguali dimensioni fondamentali. Da queste considerazioni teoriche, posizioni e condizioni del problema si conclude:

1° o due corpi possono crescere e unirsi insieme in rapporti continui compreso il rapporto di volumi eguali, e allora essi hanno la stessa struttura, le stesse dimensioni e gli stessi angoli. Essi si chiamano isomorfi e le loro intime unioni *cristalli misti;*

2° ovvero essi non possono unirsi nel rapporto di eguali volumi, e allora non sono isomorfi e non hanno la stessa struttura.

I cristalli misti sono dunque miscele fisiche omogenee isomorfe di cristalli o componenti, i quali all'atto della loro unione subiscono una deformazione omogenea (**91**), *deformazione isomorfa*, nel senso che l'uno di essi si contrae, l'altro si dilata fino a volumi elementari eguali di entrambi.

I cristalli misti non sono miscele meccaniche, ossia conglomerati, non sono soluzioni solide, poichè mancano in essi la diffusione e la tensione osmotica. I cristalli misti hanno con le soluzioni solide questo di comune: che negli uni e nelle altre i componenti cambiano di proprietà fisiche nel passaggio dallo stato libero allo stato di legame e viceversa, di guisa che per la loro scissione vi abbisogna sempre uno scambio di energia termica, nello stesso modo come in qualsiasi trasformazione (**1**) (**95**) (**100**).

Da queste contingenze emergono le regole seguenti:

1° *Due corpi isomorfi generano cristalli misti in rapporti continui con o senza lacune e i loro volumi eguali contengono egual numero di atomi alla stessa pressione e temperatura.*

2° *Due corpi isomorfi generano cristalli misti in rapporti continui compreso quello di volumi eguali, o rapporto dei loro pesi molecolari (rapporto medio).*

Posta la condizione di miscibilità in rapporti continui con o senza salti (*con o senza lacune*), non vi è e non vi può essere confusione tra cristalli misti e composti doppi che si formano in rapporto dei pesi molecolari, rapporto stechiometrico, come p. e. Ca CO_3 con Mg CO_3 che danno il sale doppio Ca Mg $(CO_3)_2$, la dolomite, e altri simili.

109. MEZZI SPERIMENTALI PER STABILIRE L'ISOMORFISMO FRA DUE O PIÙ SOSTANZE. — I mezzi tendenti a stabilire se due o più sostanze sono isomorfe si traducono in ultima analisi a risolvere il problema se due o più sostanze hanno la stessa struttura con gli elementi, che la individuano.

Ora si è osservato che se la ricerca diretta con la diffrazione dei raggi Röntgen (**16**) attraverso lamine sottili del cristallo non conduce a un risultato soddisfacente, è necessario battere la via indiretta, o direi quasi fare di necessità virtù. La via indiretta si collega con la definizione stessa dell'isomorfismo, e può risolversi nelle seguenti pratiche:

1° formazione dei cristalli misti in rapporti continui (con o senza salti) e nel rapporto dei pesi molecolari (rapporto medio);

2° simmetria, sistema e possibilmente struttura dei corpi isomorfi, derivante dall'accrescimento, dalla sfaldatura, dai pesi e volumi molecolari e dagli assi topici;

3° determinazione delle proprietà fisiche in rapporto con la costituzione chimica. Calore interno e totale.

Nei capitoli che seguono si esamineranno queste singole posizioni.

110. FORMAZIONE DI CRISTALLI MISTI. — Un cristallo misto (**108**) costituendo una fase unica (**7**) può rimanere in equilibrio stabile di contatto con la fase amorfa liquida o gasosa, da cui trae origine, secondo la legge di Gibb (**8**), senza che i suoi componenti si separino. Da ciò deriva il modo di ottenere cristalli misti in diversi rapporti continui fra i componenti, variando in modo continuo il rapporto di essi nella fase amorfa, ove si trovano disciolti o fra di loro o in un solvente.

Per avere sott'occhio l'andamento del fenomeno è conveniente servirsi, anche in questo caso, di una rappresentazione grafica. A tal fine si suole portare sulle ascisse di un sistema ortogonale, a partire da un'origine, la quantità percentuale (in peso o in molecole) di uno dei componenti P_1 contenuto nella fase amorfa, in guisa che a partire da una seconda origine, sia espressa sullo stesso asse, ma in senso opposto, la quantità percentuale del secondo componente P_2, fig. 582-584, la loro somma essendo 100. Altrettanto si opera sull'asse delle ordinate, ove si trasportano le quantità percentuali a partire da due origini diverse (alla distanza di 100) dei due componenti P_1 e P_2 come si trovano nel cristallo misto.

Ripetendo le esperienze per diverse concentrazioni da 0 a 100, tanto nella fase amorfa quanto nel cristallo misto, si ottengono altrettanti punti nel piano, per i quali passerà una *linea continua* con

o senza salti, che rappresenterà la *solubilità* del cristallo misto nella fase amorfa contenente i due componenti P_1 e P_2.

Se la solubilità del cristallo misto genera in ogni istante soluzioni di eguale concentrazione, la curva della solubilità è una retta, la diagonale rappresentata a tratti nelle fig. 582, 583, 584. Se la solubilità genera una fase amorfa in concentrazioni diverse, la curva della solubilità sarà diversa dalla diagonale e sarà priva o non di salti. Nelle fig. 582 e 583 la curva della solubilità è priva di salti, nella fig. 584 essa ha lacune.

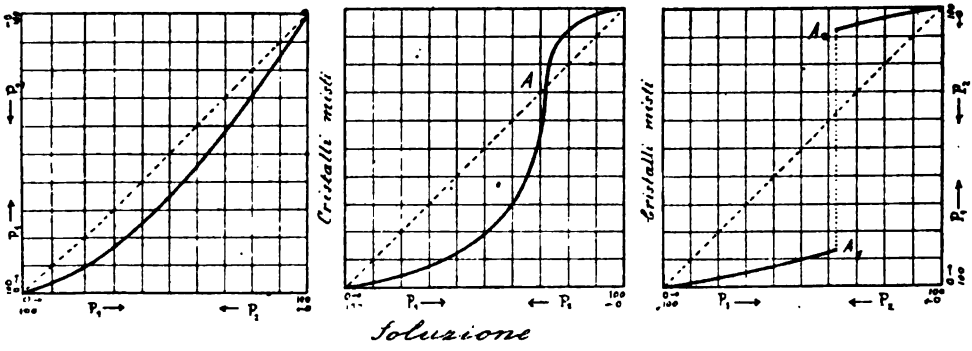


Fig. 582. Fig. 583. Fig. 584.

Nei cristalli misti derivati da solventi (amorfi) due tipi fondamentali sono da distinguersi, secondo che la miscibilità cristallina continua entro limiti è priva o no di lacune.

Nel primo tipo vi sono due casi da distinguersi:

a) come nella coppia $KH_2AsO_4 - KH_2PO_4$, la solubilità del cristallo misto è tale che uno dei componenti P_1 è sempre in sovrabbondanza nel cristallo misto per rispetto alla soluzione amorfa, fig. 582. Una tale soluzione cristallizzando si arricchisce sempre di P_2 in qualunque rapporto si trovino in soluzione P_1 e P_2;

b) la sovrabbondanza suddetta passa dall'uno all'altro componente, fig. 583, sicchè per un certo rapporto determinato o per più la solubilità del cristallo misto dà origine a soluzione nello stesso rapporto. Un esempio si ritrova nella coppia $KMnO_4 - KClO_4$, ove Mn e Cl sono gli elementi vicarianti.

Il secondo tipo fondamentale comprende tutti quei casi, ove i rapporti $P_1 : P_2$ nel cristallo misto sono interrotti da lacune, come è indicato nella fig. 584. La lacuna va dal punto A_1 al punto A_2.

Una estesa lacuna si verifica nella coppia $KCl - NH_4Cl$ e forse in altre coppie morfotropiche ove K si scambia con NH_4. Si nota

una breve lacuna nella coppia HgJ_2 — $HgBr_2$, che dà cristalli misti in rapporti continui compreso il rapporto (volumetrico) 1 : 1, condizione richiesta nella definizione dell'isomorfismo. Ci sono autori, come il Groth, propensi a ritenere essere le lacune riempite da cristalli misti i cui componenti sono modificazioni instabili; ma l'esperienza non ha sostenuto in tutti i casi questa ipotesi.

Un mezzo proficuo per la formazione di cristalli misti è quello di ottenerli dallo stato di fusione di due o più componenti, ove un qualsiasi di essi può figurare da solvente degli altri nella loro fase amorfa. Qui si intende naturalmente per *fusione la trasformazione dallo stato cristallino allo stato amorfo* (che d'ordinario è liquido).

Il metodo della fusione dà notevole varietà di casi, che per la cristallografia non meno che per la chimica-fisica hanno sommo interesse. Consideriamo il caso generale, che diremo il *primo caso*.

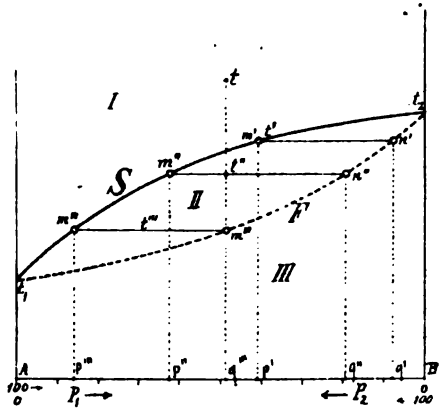


Fig. 585.

Rappresentiamo anche qui il fenomeno in un piano con coordinate ortogonali, sulle ascisse delle quali sono misurate le parti percentuali di due componenti a partire da due origini diverse, la cui distanza è 100; e sulle ordinate la temperatura di fusione t del cristallo misto, e la temperatura di consolidamento τ della fase amorfa.

Siano P_1 e P_2, fig. 585, i due componenti, le cui temperature di fusione siano rispettivamente t_1 e t_2. Il punto A sull'asse delle ascisse rappresenti il primo componente P_1, che perciò contiene 100 parti di esso e 0 di P_2; e così B rappresenti il secondo componente che perciò ha 100 parti di P_2 e 0 di P_1. Un punto sulle ascisse q'' rappresenta un cristallo misto contenente Bq'' parti di P_1 e Aq'' parti di P_2. Sopra ciascun punto delle ascisse sia elevata l'ordinata sulla

quale è presa la temperatura t'' di fusione del cristallo misto, e la temperatura τ'' di consolidamento della fase amorfa avente lo stesso rapporto $P_1 : P_2$ del punto q''. Ripetendo le esperienze per moltissimi rapporti $P_1 : P_2$, si otterranno punti nel piano che rappresenteranno le fusioni e i consolidamenti rispettivi. La *curva* che unisce i primi è quella di *fusione* F fig. 585, la *curva* che unisce i secondi è quella di *solidificazione* S. Entrambe sono continue con o senza discontinuità isolate.

La temperatura di fusione o è eguale a quella di solidificazione ovvero è diversa, ed in quest'ultimo caso è naturalmente minore. Le due curve dividono il piano in tre regioni, I, II, III nella fig. 585. Nella regione I vi è fusione completa di P_1 e P_2, che si trovano disciolti l'uno nell'altro; nella regione III non possono sussistere in equilibrio stabile che cristalli misti. Nella regione II vi è equilibrio di contatto fra cristalli misti e soluzione o fusione. Per esempio posto la temperatura t', vi sarà equilibrio tra fusione nel rapporto dei componenti $P_1 : P_2$ dato dal punto p', e cristalli misti nel rapporto $P_1 : P_2$ dato dal punto q'.

Dal diagramma della fig. 585 risulta che il modo di raffreddamento è un fattore importante nella formazione di cristalli misti ottenibili dalla fusione; infatti essi dipenderanno non solo dal rapporto di $P_1 : P_2$ esistente nella soluzione amorfa, ma ancora dal processo della cristallizzazione vale a dire se *riversibile* o *irriversibile* ossia dalla rapidità del raffreddamento.

Se il raffreddamento dello stato di fusione è lento, il processo è riversibile. La temperatura sia p. e. all'inizio t', fig. 585 e la concentrazione corrisponda al punto m' con rapporto dato dal punto p'; vi si separeranno immediatamente cristalli misti corrispondenti al punto n' con il rapporto dato dal punto q'. Ma ciò avvenendo, la fase amorfa si modificherà a spese della cristallizzazione; la temperatura abbassandosi gradatamente da t' a t'', t'''..... t_1, vi si separeranno via via cristalli misti aventi le concentrazioni dei punti q', q'', q'''..... P_1, e il risultato sarà un conglomerato di cristalli misti aventi le suddette concentrazioni.

Se all'incontro il raffreddamento dello stato di fusione vien fatto rapidamente, il processo diviene irriversibile, lo stato della fase amorfa si mette in soprafusione e l'equilibrio è metastabile (**95**) (**99**).

Poniamo p. e. che la temperatura passi bruscamente da t a t'', fig. 585, essendo il rapporto $P_1 : P_2$ dato dal punto q'''; vi si formeranno rapidamente cristalli misti dal rapporto $P_1 : P_2$ corrispondente al punto n'' (q'') i quali si manterranno in equilibrio con uno stato di fusione avente per rapporto $P_1 : P_2$ dato dal punto m'' (p'').

Il primo caso di continuità senza lacune comprende quattro tipi

diversi, l'uno dei quali è rappresentato nel caso generale della fig. 585; gli altri tre contengono un *massimo*, un *minimo* o un punto *indifferente*, ove punto di fusione e punto di solidificazione sono uniti come idealmente è rappresentato nelle fig. 586, 587, 588.

Allorchè la fase di fusione ha la concentrazione del punto massimo *M* fig. 586, del punto minimo *M*, fig. 587 o del punto indifferente *I*, fig. 588, la temperatura, raggiunto questi punti singolari, determinerà la completa cristallizzazione di cristalli misti aventi la stessa composizione dello stato amorfo. La coppia $Hg\,Br_2$-$Hg\,J_2$ comporta un minimo nella fusione e nella consolidazione come indica la fig. 587. Il bromuro fonde a 236°, il joduro a 255°, il punto di fusione minimo è a 216° ed accade quando il cristallo misto contiene

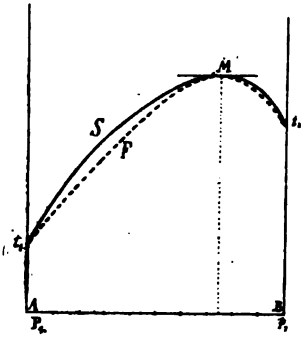


Fig. 586.

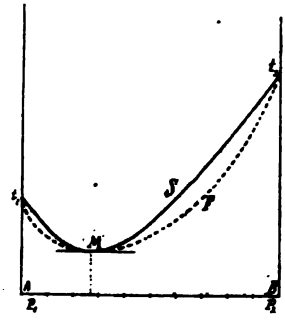


Fig. 587.

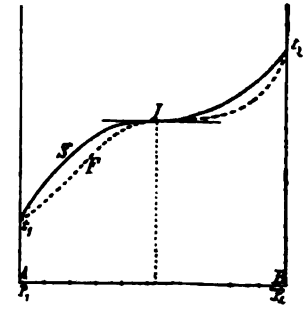


Fig. 588.

$Hg\,Br_2$ e $Hg\,J_2$ nel rapporto molecolare di 1 : 1. Dato questo rapporto e la temperatura del punto *M* (216°), i cristalli misti formatisi avranno sempre la stessa concentrazione nel rapporto molecolare di 1 : 1; togliendo energia termica, la cristallizzazione continuerà senza alterazione, purchè la temperatura rimanga costante.

Il secondo caso da considerarsi riguarda tipi con lacune o discontinuità isolate. I tipi sono numerosi semplici o composti. È bene trattarli con esempi concreti.

È data la coppia KNO_3—$Tl\,NO_3$.

$K\,NO_3$ fonde a $t_1 = 339°$, $Tl\,NO_3$ a $t_2 = 206°$. La discontinuità fisica nella solidificazione avviene nel punto *E*, fig. 589, a 132° per 32 % di KNO_3 e 68 % di $Tl\,NO_3$; infatti la curva di solidificazione *S* ha in *E* un punto doppio. La curva di fusione ha in *F* e *G* una discontinuità chimica, lacuna, in corrispondenza con E. Nel punto *F* le concentrazioni sono 50 % di $K\,NO_3$ e 50 % di $Tl\,NO_3$; nel punto *G* le concentrazioni sono 20 %, di $K\,NO_3$ e 80 % di $Tl\,NO_3$, la temperatura è di 132°.

Portata la fase amorfa alla temperatura di 132° nel punto *E*, due serie di cristalli misti vi si separano, quelli cioè aventi 59 % di KNO_3 e quelli con 20 % di KNO_3; con ciò il punto *E* ha la funzione di un punto *eutetico* (**102**).

È data in secondo luogo la coppia $AgNO_3$ — $NaNO_3$. Il primo dei componenti fonde a $t_1 = 206°$, il secondo a $t_2 = 308°$. La discontinuità di carattere fisico nella solidificazione si manifesta alla temperatura di 217° per una miscela di 88° circa di $AgNO_3$ e 12 % di $NaNO_3$, punto *E*, fig. 590. Il salto o la lacuna nella curva di fusione avviene pure alla stessa temperatura di 217°; la lacuna si estende da *F* a *G*, cioè rispettivamente per 76 % di $AgNO_3$ e 24 % di $NaNO_3$ e per 66 % di $AgNO_3$ e 34 % di $NaNO_3$.

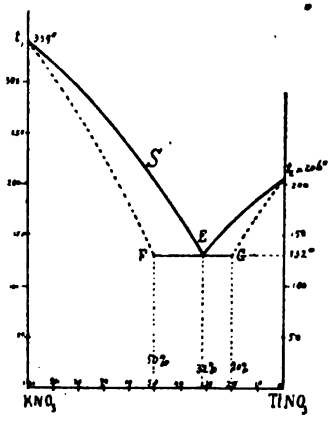


Fig. 589.

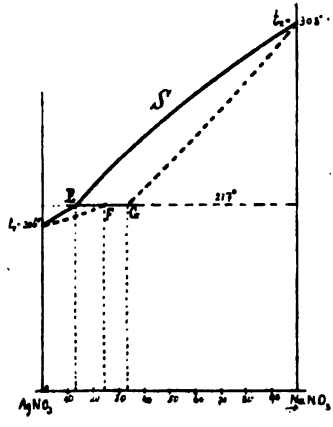


Fig. 590.

Posto la concentrazione nella fase amorfa quella data dal punto *E*, e la temperatura di 217°, la cristallizzazione è immediata con separazione di due serie di cristalli misti quelli cioè con 76 % di $AgNO_3$ (punto *F*) e quelli con 66 % di $AgNO_3$ (punto *G*), mescolati insieme come in un conglomerato. Il punto *E* è perciò un punto doppio e funziona da *eutetico* (**102**).

Molti altri tipi entrano nel caso qui considerato, e molte sono le combinazioni fra i singoli tipi.

Ove i componenti siano tre o più, il fenomeno diviene più complicato, e con esso è più complicata la rappresentazione grafica; che deve essere fatta nello spazio. Per questi casi conviene consultare trattati speciali di chimica-fisica.

Serie continue di cristalli misti senza lacune si incontrano nelle seguenti coppie di metalli:

Cu-Mn; Cu-Ni; Cu-Pd; Cu-Pt; Ag-Pd; Au-Pd; Au-Pt; Cr, Mn, Fe, Co, Ni fra di loro e Fe-Pt.

Cristalli misti con una lacuna formano moltissimi metalli fra di loro, come: Al con Zn, Mg, Ag, Cu; Mn con Sb, Sn, Si, Al, Ag; Ni con Bi, Sb, Pb, Sn, Si, Tl, Al, Zn, Au, Ag ecc.

111. STRUTTURA DEI CRISTALLI ISOMORFI. — La correlazione fra carattere chimico e proprietà fisiche ha condotto alla costruzione di serie eutropiche e morfotropiche. In ogni serie eutropica le sostanze sono ordinate secondo un resto costante nei pesi atomici o rispettivamente molecolari, un aumento o una diminuzione regolare nei singoli dati numerici esprimenti le proprietà fisiche e cristallografiche. Ma la struttura cristallina non vi è entrata per nulla. All'incontro però se due o più sostanze di una serie eutropica possono cristallizzare insieme e insieme unirsi in rapporti variabili e continui entro limiti finiti o no, compreso il rapporto dei loro pesi molecolari, la struttura di essi è la stessa, epperò le dette sostanze della serie eutropica costituiscono una *serie isomorfa*.

I cristalli misti in siffatte condizioni danno dunque un sicuro criterio del loro isomorfismo (**15**).

Un secondo mezzo, come si è detto, per concludere che due sostanze sono isomorfe ed hanno perciò la stessa struttura con le costanti che la individuano è quello di paragonare fra di loro gli spettri di diffrazione prodotti con i raggi Röntgen (**16**) (**107**) (**109**).

Si ricorre ad altre indagini quando i precedenti mezzi non diano sufficente affidamento, o perchè le esperienze falliscono, o perchè la tecnica non può raggiungere il desiderato effetto.

Stabilita la simmetria di due sostanze cristallizzate con le proprietà fisiche e specialmente con la corrosione delle facce (**37**), dedottone indi il sistema cristallino, e determinatane la sfaldatura e le facce fondamentali, si ricorre al volume molecolare e agli assi topici (**107**). Se questi dati si scostano di poco fra di loro nelle varie sostanze in esame, esse avranno la stessa struttura, e con ogni probabilità saranno miscibili in rapporti continui, come appunto richiede la definizione dell'isomorfismo.

A proposito delle facce fondamentali, da cui risultano gli angoli e i parametri fondamentali, è da notarsi che le facce fondamentali rappresentano il luogo delle minime costanti capillari e quindi del massimo sviluppo (**13**). Non sempre però si ha riguardo a questa condizione nella scelta delle facce fondamentali a causa degli elementi di simmetria o di zone perpendicolari a facce, che agevolano la simboleggiatura delle forme e la rendono possibile.

Per i cristalli del sistema triclino le facce fondamentali devono

essere quelle di maggior sviluppo e quindi di minime costanti capillari. Posto M, d, V rispettivamente il peso molecolare, la densità e il volume molecolare, $V = M:d$; posto inoltre $a:b:c$ i parametri fondamentali, α, β, γ gli angoli fra x, y, z o A, B, Γ gli angoli fra le facce fondamentali, ed essendo

$$V^1 = \frac{V}{\text{sen } \beta \text{ sen } \gamma \text{ sen } A} \qquad 95)$$

si hanno i rispettivi assi topici (pag. 361):

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{a^2}{b\,c} V^1}, \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{b^2}{c\,a} V^1}, \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{c^2}{a\,b} V^1}. \qquad 94)$$

Non così semplice va la bisogna per cristalli degli altri sistemi cristallini. Per dare un esempio le facce fondamentali nel sistema monometrico sono sempre assunte quelle dell'esaedro {100}. Ma se non vi è dubbio che certi cristalli sono sviluppati secondo l'esaedro come la silvina, il salgemma, la fluorite ecc., ve ne sono di quelli, il cui sviluppo è secondo l'ottaedro, come l'allume ecc. ovvero secondo il rombododecaedro come la cuprite, i granati ecc. Se l'esaedro è la forma fondamentale, gli assi topici devono essere calcolati come segue:

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V} \qquad 96)$$

Se invece la forma fondamentale è l'ottaedro, gli assi topici saranno

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V^1}; \qquad 97)$$

essendo

$$V^1 = \frac{V}{\text{sen}^2\, 60^\circ \text{ sen } 70^\circ,31,44} = 4.243\, V. \qquad 98)$$

Se infine la forma fondamentale è il rombododecaedro, gli assi topici saranno:

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V^1} \qquad 99)$$

essendo

$$V^1 = \frac{V}{\text{sen}^2\, 70.31.40 \text{ sen } 60} = 2.271\, V. \qquad 100)$$

Analoghe considerazioni si possono fare per gli altri cinque sistemi cristallini.

Prendiamo come esempio l'aragonite, i cui parametri fondamentali sono nei rapporti

$$a : b : c = 0.622444 : 1 : 0.720560.$$

Ora volendo determinare gli assi topici in base a questi rapporti, si otterrebbero dei risultati errati. Infatti le facce di maggior sviluppo sono, nell'aragonite, non {100} e {010} ma {110}, in base alle quali la struttura deve uniformarsi. Posto ciò i parametri trasformati devono essere

$$a_1 : b_1 : c_1 = 1.17 : 1.17 : 0.72$$

essendo appunto

$$a_1 = b_1 = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{e} \quad c_1 = c .$$

Con ciò gli assi topici per l'aragonite devono essere calcolati in questo modo:

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{a\, V^1}{c}} \quad \text{e} \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{c^2}{a^2}\, V^1},$$

essendo

$$V^1 = \frac{V}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} A} = \frac{V}{\operatorname{sen} 63.^\circ 48'} = 1.1145\, V$$

e quindi

$$\chi = \psi = 1.2189 \sqrt[3]{V} \quad \text{e} \quad \omega = 0.7501 \sqrt[3]{V}$$

poichè l'angolo

$$(110) : (1\bar{1}0) = 63^\circ.48'.$$

Si ha per l'aragonite $M = 100$, $d = 2.95$, $V = 33.9$ e quindi

$$\chi = \psi = 4.9663, \qquad \omega = 2.4276.$$

Da queste considerazioni emerge che due cristalli vengono paragonati fra di loro non solamente per i loro volumi molecolari, per i loro assi topici, sfaldature ecc. ma ancora per lo sviluppo delle facce e delle forme, poco monta se appartengano a uno o a più sistemi.

Nella tabella che segue ci sono i volumi molecolari e gli assi topici di solfati e seleniati alcalini appartenenti al sistema trimetrico. Ma gli angoli $(110) : (1\bar{1}0)$ sono vicini a quello dell'esagonale sicchè gli assi topici devono essere calcolati in base a questo orientamento.

K_2SO_4	$V = 64^\circ.92'$	$\chi = 4.464$	$\psi = 4.491$	$\omega = 4.997$
Rb_2SO_4	$73^\circ.36$	4.634	4.664	5.237
Cs_2SO_4	$84^\circ.64$	4.846	4.885	5.519

$K_2 Se O_4$	$V = 71°.71'$	$\chi = 4.636$	$\psi = 4.662$	$\omega = 5.118$
$Rb_2 Se O_4$	79°.95	4.785	4.826	5.346
$Cs_2 Se O_4$	91°.16	4.987	5.035	5.697

Date queste dimensioni, si può concludere, indipendentemente dalla loro proprietà di dare cristalli misti, che la loro struttura è la stessa e perciò che essi formano una serie isomorfa.

Serie isomorfa è anche la seguente, e gli elementi S, Cr, Se sono *vicarianti*:

$K_2 S O_4$	$V = 64.92$	$\chi = 4.464$	$\psi = 4.491$	$\omega = 4.997$
$K_2 Cr O_4$	70.39	4.600	4.647	5.088
$K_2 Se O_4$	71.71	4.636	4.662	5.118

Altrettanto dicasi dei solfati idrati di neodimio, praseodimio e sammario, come dimostrano le costanti seguenti di Dufet:

	Parametri fondamentali $a : b : c$	Sist. monoclino angolo fondamentale β	Indici principali di rifrazione per luce *Na*	Angolo degli assi ottici $2V$
$Nd_2(SO_4)_3 + 8$ aq	0.9946 : 1 : 0.8810	88°.17'	1.5621, 1.5505, 1,5413	83°.57'
$Pr_2(SO_4)_3 + 8$ aq	0.9902 : 1 : 0.8828	88.24	1.5607, 1.5494, 1.5309	85.27
$Sm_2(SO_4)_3 + 8$ aq	1.0010 3 : 1 : 0.8819	88.16	1.5629, 1.5519, 1.5427	85.26

In ultimo, sia considerata una serie di cristalli misti isomorfi trimetrici, nei quali Mg e Zn sono vicarianti:

$(Mg\ Zn)SO_4 + 7$ aq composizione atomica Mg %	Zn %	Densità d	Peso molecol. M	Volume molecol. $V = M : d$	Angolo 110 : $1\bar{1}0$	Angolo (010) : (111)
100	0	1.6760	246.40	147.02	89.°24.6'	63.°40.6'
78.88	21.12	1.7359	255.06	146.94	16.3	43.5
74.44	25.56	1.7472	256.88	147.02	15.6	44.1
62.70	37.30	1.7816	261.70	146.90	10.8	45.8
57.59	42.41	1.7977	263.78	146.74	10.0	46.5
42.80	57.20	1.8415	269.86	146.54	3.5	48.5
35.64	64.36	1.8604	272.78	146.62	0.6	49.5
18.11	81.89	1.9094	279.98	146.64	88°.54.6	52.0
0	100	1.9600	287.40	146.64	88°.47.5	55.5

112. PROPRIETÀ OTTICHE DEI CRISTALLI ISOMORFI. — Tutte le proprietà fisiche possono essere utilizzate nello studio e nelle ricerche

dei cristalli isomorfi, poichè esse variano in modo costante nel passaggio da una ad altra sostanza successiva di una serie eutropica od isomorfa, avendo la serie appunto origine da questo carattere. Ma nessuna quantità fisica è tanto sensibile e così efficace nella diagnosi delle sostanze allo stato cristallizzato, come lo sono le proprietà ottiche. Gli indici di rifrazione, la birifrangenza, l'angolo degli assi ottici, le estinzioni ecc. sono costanti che possono essere determinate con facilità e precisione; esse divengono perciò dati indispensabili nello studio delle serie isomorfe. I solfati ogdoidrati di neodimio, praseodimio e sammario esposti in una tabella del paragrafo (111) ci dimostrano appunto la loro analogia tanto dal punto di vista cristallografico quanto dal punto di vista ottico.

Le stesse proprietà ottiche divengono specialmente proficue quando le indagini sono rivolte ai cristalli misti. Le numerose esperienze a questo riguardo sono dovute a Dufet, Mallard, Wyrouboff, Lavenir, Retgers, G. Woulff, Wallerant ecc. Dufet anzi suppose che i dati sperimentali possono essere sintetizzati in una formola empirica, che si ricava dalla nota legge di Gladstone.

Date due sostanze isomorfe, con i loro indici n' e n'', le densità d' e d'', i pesi molecolari M' e M'' mescolate nel rapporto di $p' : p''$, dalla legge di Gladstone si ricava

$$p' M' \frac{(n' - 1)}{d'} + p'' M'' \frac{(n'' - 1)}{d''} = (p' M' + p'' M'') \frac{n - 1}{d} .$$

essendo n l'indice di rifrazione e d la densità del cristallo misto. Posto indi secondo Dufet

$$\frac{M'}{d'} = \frac{M''}{d''} = \frac{M'}{d} = \frac{M''}{d}$$

si ottiene la formola lineare:

$$\frac{p' n' + p'' n''}{p' + p''} = n , \qquad (101)$$

che Dufet ha verificato con le misure, come è figurato nell'esempio seguente di cristalli misti $(Mg\,Ni)\,SO_4 + 7\,aq$.

Composizione in % di $MgSO_4 + 7aq$	Indice di rifrazione β per luce *Na*		
	misurato	calcolato	diff.
100	1.4554	—	—
71.65	1.4645	0.4641	— 0.0004
59.3	1.4675	0.4681	+ 0.0006
46.1	1.4720	1.4725	+ 0.0005
28.05	1.4790	1.4788	— 0.0002
20.9	1.4830	1.4815	— 0.0015
0	1.4893	—	—

Comunque siano queste approssimazioni, si può in ogni modo presumere che l'indice n risultante sia funzione lineare di n' e n''; ma sta il fatto pertanto che la formola di Dufet è in contraddizione con la legge generale della propagazione della luce nei cristalli. Con la stessa formola si calcola anche l'angolo degli assi ottici, come Dufet fece per i cristalli misti $(Mg\ Zn)\ SO_4 + 7$ aq.

Composizione in % di $MgSO_4 + 7$ aq	Angolo degli assi ottici		
	misurato	calcolato	diff.
100	78°.18′	—	—
80.8	76°.55 ½	76.58	+ 2 ½′
75.5	76.36	76.37	+ 1
42.75	74°.15	74.16	+ 1
40.95	74°.9	78.8 ⅔	— ⅓
29.8	73°.16	73.17 ⅓	+ 1 ⅓
0	70°.57	—	—

Mallard suppose che la intensità luminosa nel cristallo misto sia la somma delle intensità luminose dei suoi componenti. Siano a tal fine a, b, c le velocità principali della luce nel cristallo misto. a_1, b_1, c_1 e rispettivamente a_2, b_2, c_2 le velocità principali dei componenti, che entrano nel cristallo misto nel rapporto $p_1 : p_2$ in numero di molecole (totale $p_1 + p_2$), il concetto di Mallard può essere rappresentato dalle espressioni seguenti:

$$a^2 = p_1 a_1^2 + p_2 a_2^2 ,$$
$$b^2 = p_1 b_1^2 + p_2 b_2^2 ,$$
$$c^2 = p_1 c_1^2 + p_2 c_2^2 .$$

Da qui risultano gli indici principali di rifrazione:

$$\begin{cases} \frac{1}{\alpha^2} = \frac{p_1}{\alpha_1^2} + \frac{p_2}{\alpha_2^2}, \\ \frac{1}{\beta^2} = \frac{p_1}{\beta_1^2} + \frac{p_2}{\beta_2^2}, \\ \frac{1}{\gamma^2} = \frac{p_1}{\gamma_1^2} + \frac{p_2}{\gamma_2^2}. \end{cases} \qquad 102)$$

Ma prescindendo da qualsiasi ipotesi sulla struttura dei cristalli misti, si può seguire da vicino l'andamento del fenomeno ottico, ponendo per base le relazioni lineari seguenti:

$$\begin{cases} \alpha = x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2, \\ \beta = x_1 \beta_1 + x_2 \beta_2, \\ \gamma = x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2, \end{cases} \qquad 103)$$

lasciando x_1 e x_2 indeterminati e calcolandoli in base alle esperienze. Così fece in modo generale Lavenir. Più praticamente si può introdurre in luogo degli indici, le birifrangenze principali (**60**); infatti se hanno luogo le relazioni di Lavenir, si verificheranno pure le relazioni seguenti, che si ottengono sottraendo la seconda dalla prima, la terza dalla seconda e la terza dalla prima:

$$\left.\begin{aligned} \alpha - \beta &= x_1 (\alpha_1 - \beta_1) + x_2 (\alpha_2 - \beta_2), \\ \beta - \gamma &= x_1 (\beta_1 - \gamma_1) + x_2 (\beta_2 - \gamma_2), \\ \alpha - \gamma &= x_1 (\alpha_1 - \gamma_1) + x_2 (\alpha_2 - \gamma_2). \end{aligned}\right\} \qquad 104)$$

Per lo studio dei cristalli misti e dei loro componenti queste relazioni possono rendere ottimi servigi, poichè le birifrangenze sono determinabili con precisione di gran lunga maggiore che gli indici di rifrazione. Date le birifrangenze si calcola poi con sufficente approssimazione l'angolo degli assi ottici con la nota formola (**51**)

$$\operatorname{tag} V = \sqrt{\frac{\alpha - \beta}{\beta - \gamma}}. \qquad 42\ bis)$$

113. Densità dei cristalli misti. — Si può, come prima approssimazione, ritenere che la densità d di un cristallo misto vari in modo continuo e lineare con le quantità percentuali v e $100\text{-}v$ dei componenti che nel cristallo misto prendono parte. Così Retgers ammise che la detta densità e le densità rispettivamente d_1 e d_2 dei due componenti stiano nella relazione *additiva* (**106**) seguente:

$$d = \frac{v}{100} (d_2 - d_1) + d_1 \qquad 105)$$

Varie misure fatte da Retgers sulla densità dei cristalli misti hanno messo in evidenza la giustezza dell'ipotesi di Retgers, donde si volle concludere che i cristalli misti sono mescolanze meccaniche. Per es. il solfato di ammonio e il solfato di potassio formanti cristalli misti seguono abbastanza da vicino la detta equazione come provano le seguenti tabelle dovute a Retgers. Anche i due componenti allume di potassio e allume di tallio si avvicinano alla detta regola. Non meno interessanti sono i cristalli misti di $Mg\,SO_4 + 7\,aq$ e $Fe\,SO_4 + 7\,aq$, benchè essi appartengano al sistema trimetrico e monoclino secondo che vi abbondi il primo o il secondo sale.

Solfato di ammonio e potassio				Allume di potassio e di tallio			
Cristalli misti con $(NH_4)_2\,SO_4$ %	Densità			Cristalli misti con allume di K %	Densità		
	calcolata	misurata	Diff.		calcolata	misurata	Diff.
5.45	2.594	2.574	— 0.020	9.62	2.248	2.246	— 0.002
8.33	2.560	2.578	+ 0.018	19.32	2.182	2.190	+ 0.008
15.03	2.477	2.474	— 0.003	30.15	2.106	2.110	+ 0.004
18.45	2.440	2.451	+ 0.011	30.98	2.105	2.109	+ 0.004
20.55	2.417	2.432	+ 0.015	33.70	2.090	2.070	— 0.020
26.47	2.353	2.342	— 0.011	47.13	2.012	2.015	+ 0.003
29.30	2.322	2.323	+ 0.001	53.86	1.975	1.985	+ 0.010
42.67	2.195	2.187	— 0.008	56.16	1.962	1.966	+ 0.004
65.35	2.005	2.004	— 0.001	68.43	1.898	1.898	0.000
83.37	1.878	1.883	+ 0.005	72.42	1.878	1.877	— 0.001
				75.18	1.864	1.864	0.000
				84.54	1.820	1.821	+ 0.001

Cristalli misti di $Mg\,SO_4 + 7\,aq$ *e* $Fe\,SO_4 + 7\,aq$.

Con % di $MgSO_4 + 7\,aq$	Densità		
	calcolata	misurata	diff.
5.72	1.882	1.884	+ 0.002
13.99	1.870	1.867	— 0.003
16.16	1.861	1.860	— 0.001
21.08	1.850	1.847	— 0.003
21.94	1.847	1.842	— 0.005
31.16	1.828	1.827	— 0.001
33.45	1.823	1.821	— 0.002
41.02	1.807	1.807	0.000
43.21	1.802	1.799	— 0.003
54.07	1.780	1.781	+ 0.001
81.22	1.711	1.711	0.000
88.16	1.698	1.697	— 0.001
94.16	1.687	1.687	0.000

Ma vi sono cristalli misti che si allontanano notevolmente dalla regola di Retgers in modo che per spiegare queste anomalie non basta rifugiarsi dietro agli errori d'osservazione. Le serie che notevolmente vi si scostano sono p. e. le seguenti:

Cristalli misti di $SiF_6Co + 6\,aq$ *e* $SiF_6Cu + 6\,aq$.

Con % di $SiF_6Co + 6\,aq$	Densità		
	misurata	calcolata	diff.
78.6	2.101	2.114	+ 0.013
67.7	2.115	2.129	+ 0.010
30.1	2.139	2.180	+ 0.041
9.6	2.214	2.208	— 0.006

Cristalli misti di $SiF_6Zn + 6\,aq$ *e* $SiF_6Co + 6\,aq$.

Con % di $SiF_6Zn + 6\,aq$	Densità		
	misurata	calcolata	diff.
78.1	2.143	2.164	+ 0.021
51.6	2.155	2.177	+ 0.022
6.9	2.218	2.216	+ 0.002

Non conviene dunque dare alcuna importanza al principio di additività dimostrato da Retgers per alcuni cristalli misti e non soddisfacente per altri. D'altra parte i componenti entrano nei cristalli misti con proprietà fisiche diverse da quelle che essi hanno allo stato libero; per questa ragione nemmeno le loro densità non possono entrare nel calcolo delle densità risultanti. Consideriamo il cristallo misto nei componenti che entrano nel rapporto $M_1 : M_2$ essendo M_1 ed M_2 i loro rispettivi pesi molecolari. Essendo d_1 e d_2 le loro densità e V_1 e V_2 i loro volumi molecolari ed avendosi

$$V_1 = \frac{M_1}{d_1} \qquad \text{e} \qquad V_2 = \frac{M_2}{d},$$

si dovrà fare in questo caso

$$V = V_1' = V_2' \qquad \text{ossia} \qquad M_1 : d_1' = M_2 : d_2'$$

essendo V, V_1', V_2' i volumi molecolari eguali dei due componenti allo stato legato, con che l'uno o l'altro subisce una contrazione o una dilatazione nel momento d'associazione nel cristallo misto, e quindi una diversa densità d_1' e d_2'.

L'ipotesi più semplice che si possa fare è

$$V = \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{\frac{M_1}{d_1} + \frac{M_2}{d_2}}{2} = \frac{M_1 + M_2}{2\,d}, \qquad 105)$$

essendo d la densità del cristallo misto. Si ha perciò

$$d = \frac{M_1 + M_2}{V_1 + V_2}. \qquad 106)$$

Posto $V_2 > V_1$, la dilatazione del 1° componente è data dalla differenza

$$V - V_1 = \frac{V_2 - V_1}{2},$$

e la rispettiva contrazione del 2° componente pure

$$V_2 - V = \frac{V_2 - V_1}{2}$$

Consideriamo ora un rapporto qualsiasi dei due componenti in quantità volumetriche $v_1 : v_2$, facendo $v_1 + v_2 = 100$. È naturale allora che la dilatazione del 1° componente sia proporzionale a v_2 e la contrazione del 2° a v_1, ossia rispettivamente

$$\frac{v_2\,(V_2 - V_1)}{100} \quad \text{e} \quad \frac{v_1\,(V_2 - V_1)}{100}.$$

Con ciò avremo i nuovi volumi molecolari come segue

$$V_1' = V_1 + \frac{v_2\,(V_2 - V_1)}{100} \quad \text{e} \quad V_2' = V_2 - \frac{v_1\,(V_2 - V_1)}{100}.$$

Queste due quantità sono eguali

$$V_1' = V_2' = \frac{v_1\,V_1 + v_2\,V_2}{100}.$$

Le densità d_1' e d_2' dei due componenti allo stato legato sono per conseguenza

$$d_1' = \frac{100\,M_1}{v_1\,V_1 + v_2\,V_2} \quad \text{e} \quad d_2' = \frac{100\,M_2}{v_1\,V_1 + v_2\,V_2}, \qquad 107)$$

con le quali dovremo entrare nella espressione di Retgers. Avremo dunque definitivamente la densità del cristallo misto

$$d = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2}{v_1 V_1 + v_2 V_2} = \frac{p_1 M_1 d_2 + p_2 M_2 d_1}{p_1 V_1 d_2 + p_2 V_2 d_1}, \qquad 108)$$

essendo v_1 e v_2 le parti percentuali volumetriche, e p_1 e p_2 quelle ponderali di due componenti, che fanno parte del cristallo misto.

Con queste formole si possono rifare i calcoli dati da Retgers.

114. SERIE ISOPOLIMORFE. — Le modificazioni polimorfe di una data sostanza si ripetono in generale in sostanze che con essa fanno serie eutropica, isomorfa o morfotropica. Questa legge sperimentale è in fondo conseguenza del significato di eutropia. Un esempio bellissimo ci offrono gli elementi fosforo, arsenico, antimonio e bismuto come nel seguente quadro.

Modificazione	α - P	α - As	α - Sb	α - Bi
Peso atomico	31.04	74.96	120.2	208.0
Sistema cristall.	monometrico	monometrico	monometrico	?
Colore	trasparente giallo	trasparente giallo	trasparente giallo	?
Densità	1.83	?	?	?
Nome	fosforo giallo	arsenico giallo	antimonio giallo	?
Modificazione	β - P	β - As	β - Sb	β - Bi
Sistema cristall.	monoclino	monoclino	monoclino	?
Colore	rosso-bruno	bruno	nero	?
Densità	2.34	4.71	5.3	?
Nome	fosforo rosso	arsenico grigio	—	?
Modificazione	γ - P	γ - As	γ - Sb	γ - Bi
Sistema cristall.	?	romboedrico	romboedrico	romboedrico
Colore	?	grigio metallico	grigio-bianco metallico	roseo argentino
Densità	4.8 ?	5.727	6.71	9.76
Nome	?	arsenico metallico	antimonio metallico	bismuto metall.

Le serie eutropiche e in parte isomorfe sono disposte in linee orizzontali, le polimorfe in colonne. Il quadro non è completo poichè mancano le due prime modificazioni del bismuto, e l'ultima del fosforo. Ma data la perfetta analogia di queste serie, l'esperienza colmerà le lacune, e presumibilmente nel senso sopra indicato. Un quadro così determinato rappresenta una serie *eutropolimorfa* e in ispece *isopolimorfa*.

Le esperienze così ordinate indicano la possibilità di modificazioni che altrimenti andrebbero perdute, e segnano la via per rintracciarle. Così riesce evidente che il fosfato e l'arseniato sodico monoi-

drato devono avere tre modificazioni, di cui due si conoscono. Infatti dette sostanze sono isomorfe nella modificazione bipiramidale trimetrica, come si rileva dalle seguenti costanti:

Sostanze	Peso molecol. M	Densità d	Classe cristallina	Parametri fondamentali	$\frac{M}{d}$	
$PO_4 . Na H_2 . H_2O$	138.07	2.055	bipiramidale trimetrica	0.8170 : 1 : 0.4998	67.1	1ª
$AsO_4 . Na H_2 . H_2O$	181.69	2.670	id.	0.8165 : 1 : 0.4983	68.0	
$PO_4 . Na H_2 . H_2O$	138.07	?	piramidale trimetrica	0.9336 : 1 : 0.9624	—	2ª
$AsO_4 . Na H_2 . H_2O$	181.69	?	sconosciuta	. . . . .	—	
$PO_4 . Na H_2 . H_2O$	138.07	?	sconosciuta	. . . . .	—	3ª
$AsO_4 . Na H_2 . H_2O$	181.69	?	monoclino	1.1087 : 1 : 1.5888	$\beta = 92^0.22'$	

Manca la modificazione emimorfa nel secondo dei due composti, e la modificazione monoclina nel primo; ma con ogni probabilità esistono entrambe, dato che le due sostanze sono isomorfe nella modificazione bipiramidale.

Numerose serie isopolimorfe ed eutropolimorfe si incontrano fra i minerali, specialmente fra i solfuri, arseniuri e antimoniuri, come nel quadro seguente:

Modificazione	Minerali	Composizione	Minerali	Modificazione
Monometrica	Pirite	$Fe S_2$	Marcasite	trimetrica
	—	Fe As S	Arsenopirite	
	Pirite arsenicale nichelifera	Ni As S	—	
	Cobaltite	(Co Fe) As S	—	
	—	(Ni Fe) (As S Sb)	Wolfachite	
	—	$Fe As_2$	Löllingite	
	Smaltite	$(Co Ni Fe) As_2$	—	

115. Acqua dei cristalli. — Vi sono cristalli che sotto l'azione del riscaldamento o in tensioni e temperature determinate emettono dell'acqua; vi sono del pari cristalli che assimilano dell'acqua in ambienti capaci di cederla. È interessante, per la struttura dei cristalli, conoscere la funzione di quest'acqua, la quale può essere emessa dai cristalli o esservi immessa. La funzione di quest'acqua

può essere molteplice: basti notare per esempio che essa può essere eliminata dall'edificio cristallino facilmente o difficilmente, può essere espulsa o esservi introdotta in tutto o in parte, in modo continuo o discontinuo, in modo riversibile o irriversibile, e può portare nella sostanza cristallina o delle modificazioni, ovvero solo delle variazioni continue.

L'esperienza distingue tali funzioni nel seguente modo:

1° Acqua di costituzione in quanto durante la sua emissione o immissione, porta nei cristalli delle modificazioni discontinue e irriversibili.

2° Acqua di cristallizzazione poichè essa produce trasformazioni discontinue e riversibili.

3° Acqua di associazione (o acqua disciolta), che si unisce a una sostanza cristallina o si divide da essa in modo continuo e per lo più riversibile.

4° Acqua igroscopica o assorbita o meccanicamente aggiunta in quanto le variazioni da essa prodotte nei cristalli sono di valore additivo.

L'esperienza stessa dimostra che queste quattro diverse e fondamentali funzioni possono essere accoppiate insieme. Ma se è facile o non assolutamente difficile riconoscere la funzione dell'acqua nei cristalli quando essa è isolata ed unica, è all'incontro compito molto arduo dell'esperienza scindere e riconoscere le varie funzioni dell'acqua quando esse siano simultanee. Talvolta si riesce a isolarle sotto il dominio di vari intervalli di temperatura, altre volte ciò è impossibile, e conviene allora ricorrere a speciali artifici.

Basterà qui che esaminiamo i quattro modi di trovarsi dell'acqua nei cristalli, rimandando, per notizie più esatte, il lettore a opere speciali.

1° *L'acqua emessa dai cristalli è di costituzione, quando con l'eliminazione di essa, la sostanza cristallizzata passa da una modificazione ad un'altra in modo discontinuo e irriversibile.* Le due modificazioni possono essere stabili o instabili. La brucite cristallizza nel sistema trigonale, classe scalenoedrica, fig. 128 e 129, con eminente sfaldatura basale. La sua molecola nello stato amorfo è $Mg(OH)_2$. Riscaldata perde bruscamente una molecola d'acqua e si trasforma in MgO, che allo stato cristallizzato nel sistema monometrico è conosciuta col nome di periclasio. Queste due modificazioni non sono riversibili, dato pure che l'ossido di magnesio in contatto con l'acqua passi in idrossido; poichè brucite e periclasio nel loro contatto non si trasformano scambievolmente. Per la loro cristallizzazione occorre seguire una via indiretta. Analoghi rapporti si rivelano fra il corindone Al_2O_3 del trigonale, il diasporo AlO.OH del trimetrico bipira-

midale, l'idrargillite $Al(OH)_3$ del monoclino. Allo stato cristallizzato essi non sono trasformabili reciprocamente con l'uscita o rispettivamente con l'entrata dell'acqua. Il diasporo riscaldato dà una molecola di acqua e si trasforma in Al_2O_3; e la Gibbsite $Al(OH)_3$ riscaldata dà 3 molecole di acqua con la formazione di Al_2O_3.

Il fosfato monocalcico $Ca(HPO_3)_2$ riscaldato emette bruscamente due molecole di acqua trasformandosi in metafosfato calcico, il quale cristallizza con due molecole di acqua. Ma la trasformazione inversa diretta non è possibile.

Da questi pochi esempi si può concludere che l'acqua di costituzione fa parte integrale della struttura cristallina; con l'uscita di essa la struttura cambia radicalmente, e non è possibile ripristinarla con lo stesso processo invertito.

2° *L'acqua emessa dai cristalli o immessa in essi è di cristallizzazione, quando produce delle trasformazioni discontinue e riversibili nei cristalli stessi. I cristalli che la contengono si chiamano idrati, che divengono anidri con l'uscita totale dell'acqua.* Per comprendere l'ufficio di quest'acqua, seguiamo il fenomeno verificantesi nel solfato rameico $CuSO_4$ con l'uscita o l'entrata dell'acqua. $CuSO_4$ anidro cristallizza nel sistema trimetrico.

Esposti i cristalli di $CuSO_4$ in ambiente umido, essi si conservano stabili ad una tensione non superiore a 4.4 mm. di mercurio. Ma appena questo limite sia superato, il solfato rameico assorbe dell'acqua fino al punto che tutta la sostanza siasi trasformata nel monoidrato $CuSO_4.H_2O$, i cui cristalli non sono bene noti. Questo monoidrato rimane stabile in ambiente umido fino a che la tensione di vapore si mantenga fra 4.4 mm. e 30 mm. di mercurio. Quando la tensione supera quest'ultimo limite, il monoidrato si trasforma nel triidrato, cioè $CuSO_4.3H_2O$, i cui cristalli sono monoclini, e la cui stabilità rimane nei limiti di tensione 30 mm. e 47 mm. Ma se la tensione ancora cresce, il triidrato si trasforma nel pentaidrato, cioè $CuSO_4.5H_2O$, assimilando due molecole d'acqua. I suoi cristalli sono del triclino.

In conclusione l'acqua immessa nel solfato rameico anidro produce tre modificazioni cristalline stabili in determinati intervalli di tensione e di temperatura. L'entrata dell'acqua avviene in modo discontinuo pur variando in modo continuo la tensione, e in modo discontinuo si producono le dette trasformazioni, e cioè:

$CuSO_4$ trimetrico è stabile per tensione	< 4.4 mm.
$CuSO_4.H_2O$ è stabile per tensione	$4.4 - 30$ mm.
$CuSO_4.3H_2O$ monoclino è stabile per tensione	$30 - 47$ mm.
$CuSO_4.5H_2O$ triclino è stabile per tensione	> 47 mm.

Se il processo si inverte, e l'inversione è sempre possibile, si invertono anche le trasformazioni. Se l'origine è il solfato rameico pentaidrato cioè $Cu\,SO_4.\,5H_2O$, in ambiente umido e la tensione da 47 mm si abbassa gradatamente in modo continuo, si ripresentano successivamente le modificazioni $Cu\,SO_4.3H_2O$, $Cu\,SO_4.H_2O$ e $Cu\,SO_4$ a misura che la tensione passa rispettivamente i limiti di 47 mm, 30 mm. e 4.4 mm. Quest'esperienza dimostra che l'acqua emessa dal solfato rameico idrato, e quella immessavi nel processo invertito producono nei cristalli modificazioni discontinue e riversibili, ed ha perciò il carattere dell'*acqua di cristallizzazione*; essa ha l'ufficio di generare nella stessa sostanza null'altro che modificazioni polimorfe enantiotrope (**99**), con variazione di energia calorifica che entra od esce dal cristallo appena una modificazione si presenta. Anche nei singoli idrati e nel composto anidro, che da essi può risultare, esistono campi di stabilità per temperature e pressioni determinate, come nelle singole modificazioni polimorfe. Per questa ragione nella formazione di idrati e del composto anidro esistono *luoghi di trasformazione*.

Questi processi riescono più comprensibili con una rappresentazione grafica. A tal fine si portano le pressioni p sull'asse delle ascisse di un sistema ortogonale, e le temperature t sull'asse delle ordinate, di guisa che ogni punto del piano con determinati valori di p e t diviene l'immagine di uno stato fisico. Unendo tutti i punti del piano ove la stessa trasformazione ha luogo, si ottiene una linea che è appunto la curva di trasformazione di due idrati, i quali possono coesistere insieme. Per il solfato rameico $Cu\,SO_4$ i luoghi di trasformazione sono tracciati schematicamente nella fig. 591, ed indicati con le curve *OA*, *OB*, *OC*, *OED*. Essi dividono il piano, ossia il campo intero di esistenza del solfato rameico sotto forma di anidro, di idrati e amorfo, in cinque regioni I, II, III, IV, V. Nella I regione è stabile il composto anidro $Cu\,SO_4$; nella II regione è stabile il monoidrato $CuSO_4.H_2O$, nella III regione il triidrato $CuSO_4.3H_2O$; nella IV regione il pentaidrato $CuSO_4.5H_2O$, e finalmente nella V regione, cioè fra p e la curva *OED* è stabile la soluzione di solfato rameico, dalla quale gli idrati possono cristallizzare. Si rileva ancora dalla fig. 591 che in qualunque punto della curva *OA* due modificazioni possono trovarsi in equilibrio di contatto cioè $Cu\,SO_4$ e $Cu\,SO_4.H_2O$; nei punti della curva *OB*, possono coesistere simultaneamente gli idrati $CuSO_4.H_2O$ e $CuSO_4.3H_2O$; nei punti della curva *OC* possono coesistere in contatto gli idrati $Cu\,SO_4.3H_2O$ e $Cu\,SO_4.\,5H_2O$; nei punti della curva *OED* possono trovarsi in equilibrio di contatto l'idrato $Cu\,SO_4.5H_2O$ e la sua soluzione. Il principio e il carattere, l'equilibrio e le trasformazioni che hanno luogo nelle modificazioni

polimorfe, si ripetono negli idrati e nel loro composto anidro, che l'esperienza determina. Ma nondimeno, benchè la differenza tra acqua di costituzione e l'acqua di cristallizzazione sia così spiccata, benchè la definizione tra l'una e l'altra sia teoricamente così netta, la distinzione non sarà sempre semplice e facile, perchè se l'acqua di cristallizzazione è fortemente legata al composto, e viceversa se l'acqua di costituzione può uscire a temperatura relativamente bassa, il risultato dell'esperienza potrà apparire incerto in taluni casi, e solo con speciali artifici potrà essere chiarito.

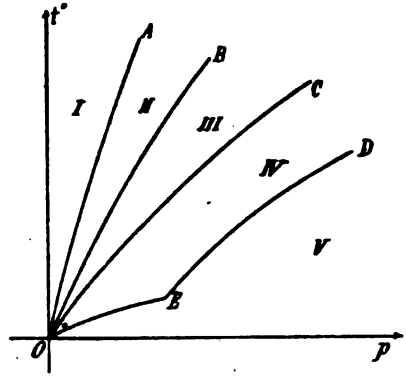


Fig. 591.

Moltissimi altri esempi possono essere citati in riguardo all'acqua di cristallizzazione. Così gli allumi con 12 molecole di acqua $R'''.R'.(SO_4)_2.12H_2O$, il salamaro $Mg\,SO_4.7H_2O$ e i vitrioli di ferro, zinco, nichelio e cobalto con 7 molecole di acqua, il cloruro di bario, l'acido ossalico $C_2H_4O_2.2H_2O$ e il gesso $Ca\,SO_4.2H_2O$ con due molecole di acqua, quest'ultimo isomorfo col seleniato e cromato di calcio idrato. Il gesso ad esempio che cristallizza nel monoclino dalla densità 2.32, si trasforma a 110° in gesso da presa con mezza molecola d'acqua, ossia $2Ca\,SO_4.H_2O$, dalla densità 2.75. D'ordinario però nella pratica per ottenere il gesso da presa si spinge il riscaldamento (la cottura) quasi fino a 130°; il gesso perde allora tutta l'acqua e si trasforma in anidrite solubile, che è instabile, diversa dall'anidrite naturale trimetrica. Invertita l'operazione si ottiene successivamente il monoidrato e il diidrato, che di nuovo cristallizza nel monoclino. Su questo carattere si basa la presa del gesso.

I solfati e i seleniati cerosi isomorfi idrati sono esempi bellissimi per la conoscenza dell'acqua di cristallizzazione. Il seleniato ceroso $Ce_2(SO_4)_3$ è stabile alla temperatura di 180°; esso prende ben tosto

4 molecole d'acqua trasformandosi, in ambiente umido, in $Ce_2(SO_4)_3 . 4H_2O$ se la temperatura discende a 100° C; abbassandosi ancora la temperatura il tetraidrato ceroso diventa un pentaidrato $Ce_2(SO_4)_3 . 5H_2O$, indi successivamente ettaidrato $Ce_2(SO_4)_3 . 7H_2O$, ogdoidrato $Ce_4(SO_4)_3 . 8H_2O$, endecaidrato $Ce_2(SO_4)_3 . 11H_2O$ e infine dodecaidrato $Ce_2(SO_4)_3 . 12H_2O$. Invertendosi l'andamento continuo della temperatura fino a 180° si presentano successivamente e in modo discontinuo tutti gli idrati cerosi compreso il solfato anidro.

3° *L'acqua emessa dai cristalli o immessa in essi è di associazione* (o disciolta), *quando produce nei cristalli stessi variazioni continue e riversibili*. Per la prima volta è stata rinvenuta l'azione di quest'acqua da Tammann nel platicianuro di magnesio. Una soluzione satura di questo sale a 0° C lascia depositare cristalli, la cui composizione si approssima alla formola $Pt(CN_4)\,Mg.7H_2O$, come infatti dapprima si supponeva. Le analisi sulle quantità di acqua erano sempre discordi perchè non hanno mai dato esattamente 7 molecole di acqua. Attribuendo le differenze ad errori d'osservazione, si credette di poter scrivere la formola suddetta. I bei cristalli fosforescenti, rosso carminio per trasparenza e verde metallico per riflessione sono del dimetrico ($a : c = 1 : 0.6103$) e non contengono esattamente 7 ma 6.9 molecole di acqua, sicchè per questo solo fatto il platicianuro di magnesio non è un semplice idrato, nè l'acqua in esso contenuta è semplicemente acqua di cristallizzazione. Infatti alzando la temperatura, da 0° a 45° gradatamente il platicianuro di magnesio perde in modo continuo dell'acqua fino a 6.1 H_2O, e la riacquista totalmente nel processo inverso. Lo stesso risultato si ottiene, facendo cristallizzare il platicianuro di magnesio da soluzioni sature a diverse temperature da 0° a 45°. Le proprietà fisiche del platicianuro di magnesio variano in modo continuo da 0° a 45° col contenuto d'acqua da 6.1 a 6.9 H_2O. Anche la tensione di vapore varia in modo continuo come la tensione di vapore della soluzione satura.

Riscaldando il platicianuro di magnesio sopra 45°, esso si riduce a un pentaidrato $Pt(CN_4)_4\,Mg.5H_2O$. A 60° esso subisce una seconda trasformazione, perdendo una molecola di acqua, $Pt(CN_4)\,Mg.4H_2O$; a 100° esso non è che un diidrato, $Pt(CN)_4\,Mg.2H_2O$; finalmente a 210° esso perde tutta l'acqua, trasformandosi nel composto anidro $Pt(CN)_4\,Mg$.

Prescindendo dalle ultime quattro trasformazioni, ove l'acqua emessa è di cristallizzazione, nell'intervallo da 0° a 45° C, il composto contiene acqua di associazione, la cui quantità oscillante fra 6.1 e 6.9 H_2O dipende dalla temperatura e dal grado di associazione, ed è perciò in relazione con la tensione di vapore del mezzo, nel quale il cristallo è tenuto, o dal quale esso si forma.

Il platicianuro di magnesio ci offre nello stesso tempo un esempio nel quale l'acqua ha funzione complessa, infatti fra 0° e 45° l'acqua è in parte di cristallizzazione e in parte di associazione.

Prima di Tammann, A. Joannis osservò un analogo fenomeno nel sodammonio e nel potassammonio, ove però non l'acqua ma l'ammoniaca in parte è di associazione. Alla temperatura di 0° il sodammonio può contenere quantità variabili di ammoniaca, cioè una molecola di sodammonio può associarsi da 0.95 fino a 1.33 molecole di ammoniaca secondo la tensione di vapore ammoniacale del mezzo, poichè il solido ha la stessa tensione di vapore. L'ammoniaca nel sodammonio e nel potassammonio, secondo Joannis ha due funzioni che possiamo chiamare di composizione e di associazione.

Tammann osservò e constatò l'acqua di associazione avente la stessa funzione come quella osservata nel platicianuro di magnesio, nella Heulandite, cabasite, desmina e varie altre zeoliti come laumontite, Phillipsite, natrolite, scolezite, Thomsonite ecc. Zambonini sperimentò vari silicati, e vi constatò l'acqua di associazione unitamente ad acqua d'altra funzione. Per esempio il malacone, che ha la composizione dello zircone $Si\,Zr\,O_4$, si trova fra questi composti. Collocando il malacone in ambiente, la cui tensione di vapore può variare, esso assume variabile quantità d'acqua, e subisce in conseguenza variazioni continue e riversibili entro certi limiti secondo la temperatura e la tensione da cui dipende, e la quantità di minerale idratato.

Secondo Tammann i composti con acqua di associazione sono soluzioni solide, in cui l'acqua è disciolta; con ciò egli ammette che vi sia una forza osmotica e la diffusione. Ma la forza osmotica non è stata dimostrata; i fenomeni che con la forza osmotica sono connessi sono perfettamente spiegabili con la tensione superficiale fra acqua e solido. Di più la diffusione derivante da soluzione parlando di cristalli misti si è esclusa sempre come non adattabile alla struttura cristallina. La diffusione dell'acqua d'associazione è all'incontro in relazione con il fenomeno di capillarità.

Che l'acqua di associazione non altera la struttura del cristalllo e non porta che piccolissime e continue variazioni nelle proprietà fisiche, salvo l'assorbimento luminoso, la dispersione e la rifrazione interna, si dimostra non solo eliminando tutta l'acqua e lasciando gli spazi vuoti o pieni d'aria, ma ancora sostituendo l'acqua con l'ammoniaca, il benzolo, il jodio, il bromo, il mercurio ecc. in quantità variabili.

4° *L'acqua di assorbimento* o *acqua igroscopica* ha molta analogia con l'acqua di associazione; essa varia in modo continuo nell'uscita e nell'entrata e vi porta variazioni continue nelle proprietà fisiche,

le quali sono di carattere additivo. Tra acqua igroscopica e acqua d'associazione vi è la stessa differenza come fra un miscuglio meccanico e una miscela fisica omogenea. L'acqua di assorbimento si lega al composto portando con sè le proprietà sue, all'incontro l'acqua di associazione entra a far parte del cristallo con proprietà fisiche modificate e le condivide con quelle del cristallo in modo additivo, come si è visto nei cristalli misti, pag. 379. L'acqua di assorbimento nel cristallo ha la tensione esistente nel mezzo esterno; la quantità di essa non dipende dalla tensione solamente ma dalle pareti con cui può venire in contatto, perciò dal grado di disgregazione meccanica del solido, se è allo stato frammentario, o in polvere ecc.

LETTERATURA AL CAPITOLO XI.

J. H. VAN'T HOFF, *Vorlesungen über theoretische physikalische Chemie*, 1901-1903.

G. BRUNI, *Ueber feste Lösungen*, 1901.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Die heterogenen Gleichgewichte*, ecc., 1901-1913.

G. BRUNI, *Lezioni di chimica-fisica*. Padova, 1908.

— *Ricerche teoretiche e sperimentali sulle soluzioni solide*. « Memorie Acc. Lincei », 1912, IX, 40.

A. CAMPETTI, *Compendio di chimica fisica*. Milano, 1910.

B. MARC, *Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre*, 1911.

H. C. JONES e M. GIUA, *Trattato di chimica-fisica*. Milano, 1913.

W. NERNST e A. CORVISY, *Traité de Chimie générale*. Paris, 1911.

O. LEHMANN, *Flüssige Kristalle*. Leipzig, 1908.

— *Die neue Welt der flüssigen Kristalle*. Leipzig, 1911.

G. BRUNI, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, 1908.

FRED. WALLERANT, *Cristallographie*. Paris, 1911.

O. D. CHWALSON-DAVAUX, *Traité de Physique*, tome III: « Equilibre des substances en contact ». Paris, 1911.

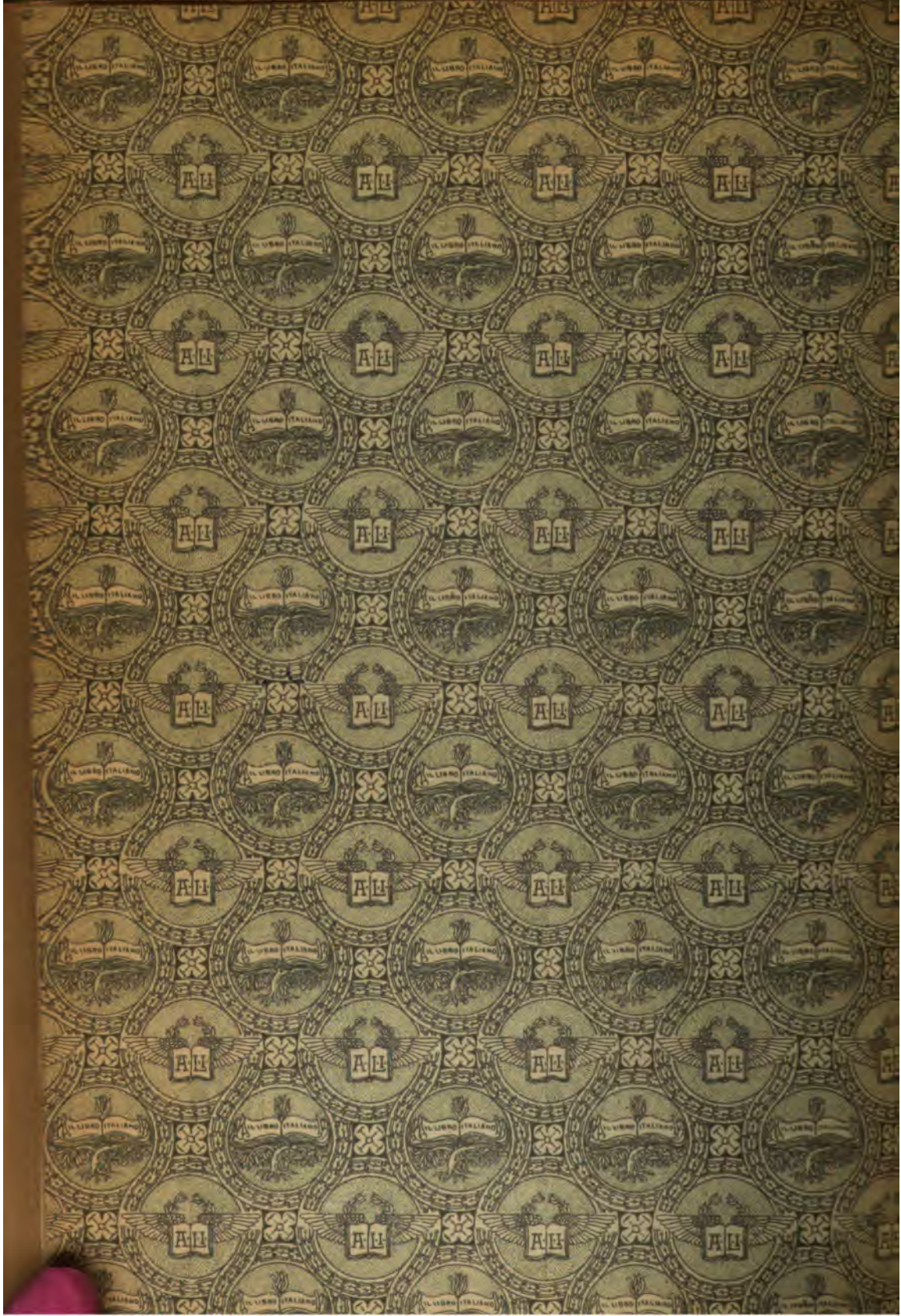
P. GROTH, *Einleitung in die chem. Krystall*. Leipzig, 1904.

C. VIOLA, *Sui cristalli misti* $(Mg\,Zn)\,SO_4 + 7\,H_2O$. Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 1916, II, 285.

— *Sulle leggi di Gibb, Curie e Hauy relative ai cristalli*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 1916, II, 401.

— *Sui cristalli misti*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei.

Vedi inoltre i lavori classici di Mitscherlich, le numerose pubblicazioni di Mallard, Wyrouboff, Dufet, Tutton, Lavenir, Le Chatellier, Schenk, Gossner, Bruni, Garelli, Retgers, Hulett, Tammann, e per l'acqua dei cristalli i lavori di Tammann, Friedel, Gonnard, Gaubert, Grandjean, Depret, Zambonini, ecc., e per la storia A. Arzruni e C. Hlawatsch.



Violoa, C. M.
Trattato di cristallographia...
V52

Sep 20,'24 Sem.316

548982

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY